

**ÉTUDE DU MÉCANISME D'ACTION DES
FLUIDIFIANTS POLYMÉRIQUES**

par

Andrée LEBEL

**mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)**

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2000



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-74438-8

Canada

Le 21 | 9 | 2000 , le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. Yue Zhao
Département de chimie

Membre: M. Carmel Jolicoeur
Département de chimie

Membre: M. Pierre-Claude Aitcin
Département de génie civil

SOMMAIRE

Les dispersants polymériques pour béton, communément appelés superplastifiants, augmentent énormément la fluidité des mélanges auxquels ils sont ajoutés. Même si leurs mécanismes d'action ne sont pas encore parfaitement expliqués, leur action est essentielle à l'obtention d'un béton à haute performance.

Il existe plusieurs familles de superplastifiant qui ont fait l'objet de recherches en laboratoire. Des polymères de la famille des acrylates ont commencé récemment à être utilisés comme réducteurs d'eau à haute performance. C'est sur des polymères de ce groupe que va être orientée la recherche reliée à ce mémoire. Le but de ce projet de maîtrise consiste à mieux comprendre les mécanismes d'action des fluidifiants dans le béton et dans les matériaux inertes en comparant des polymères de la famille des acrylates avec différents superplastifiants commerciaux dont l'efficacité a été éprouvée, soit le PNS et le PAE.

L'étude montre que le PNS et le PAE, les polymères les plus performants pour fluidifier les coulis de ciment, sont les moins efficaces pour fluidifier les suspensions concentrées de TiO_2 , un matériau inerte.

Par contre, les polyacrylates de différentes masses molaires et le polyméthacrylate (15 kD) sont tout à fait inefficaces pour fluidifier les coulis de ciment, mais très efficaces pour les suspensions de TiO_2 , à l'exception des PA de masse molaire élevée. Ces résultats sont interprétés en termes de quantité et de densité de charges des polymères adsorbés, et de l'affinité de ces polymères pour les ions calcium.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier très sincèrement le professeur Carmel Jolicoeur de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet de maîtrise dans son laboratoire. Je tiens à le remercier aussi pour sa supervision et pour ses conseils. J'ai apprécié d'avoir pu profiter de son expérience.

Je tiens à remercier chaleureusement M. Marc-André Simard pour ses suggestions toujours appréciées. Je voudrais remercier également les personnes suivantes pour leur contribution aux résultats: au Département de Chimie, monsieur Normand Pothier pour les spectres RMN, et madame Régina Zamojska pour les analyses par fluorescence X; au département de Génie civil, madame Irène Kelsey-Lévesque et monsieur Pierre Magny pour la microscopie électronique. Je remercie également mes collègues madame Thi Cong To, Jeff Sharman, Anita Lemieux, Pascal Cabana et Thuc Thuy Nguyen pour leur participation à ce projet.

Je tiens à remercier la compagnie Les produits chimiques Handy ainsi que le CRIB (Centre de Recherche Interuniversitaire sur le Béton) pour leur appui financier.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
INTRODUCTION	1
 CAPITRE 1- POLYMÈRES ET SUSPENSIONS CONCENTRÉES	 4
1.1 Ciment	4
1.1.1 Composition.....	4
1.1.2 Hydratation	5
1.2 Stabilité des suspensions	6
1.2.1 Les forces électrostatiques	6
1.2.2 Les forces de van der Waals	8
1.2.3 Répulsions stériques.....	9
1.2.4 Adsorption des polymères.....	10
1.2.5 Forces résultantes.....	10
1.3 Rhéologie des suspensions concentrées	12
 CHAPITRE 2- PARTIE EXPERIMENTALE	 16
2.1 Produits	16
2.1.1 Dispersants.....	16
2.1.2 Matériaux solides.....	19
2.1.2.1 Dioxyde de titane	19
2.1.2.2 Ciment.....	22
2.1.3 Autres produits chimiques	23

2.2 Méthodes.....	23
2.2.1 Isothermes d'adsorption.....	23
2.2.2 Potentiel zêta.....	25
2.2.3 Essais rhéologiques.....	25
 CHAPITRE 3- RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	26
3.1 Isothermes d'adsorption et potentiels zêta.....	26
3.1.1 Effet du pH et de la nature du polymère.....	26
3.1.2 Effet de la masse molaire.....	33
3.1.3 Effet des ions calcium.....	34
3.2 Isothermes sur le ciment.....	41
3.3 Rhéologie de suspensions concentrées.....	45
3.3.1 Essais sur coulis de ciment.....	45
3.3.2 Essais sur suspensions concentrées de TiO_2	53
 CONCLUSIONS.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....	59

LISTE DES TABLEAUX

1.	Propriétés physico-chimiques des polymères utilisés.....	17
2.	Nombre de groupements anioniques des différents polymères utilisés	17
3.	Caractéristiques du dioxyde de titane utilisé	19
4.	Caractéristiques physico-chimiques des poudres de ciment utilisées.....	22
5.	Composition potentielle de Bogue des ciments utilisés.....	22
6.	Quantités de polymère adsorbées par le TiO_2 à pH 3,5.	33
7.	Paramètres d'adsorption sur le ciment.....	44

LISTE DES FIGURES

1.	Double couche électrique d'une particule en suspension dans un liquide:représentation du potentiel zêta (29).....	7
2.	Représentation schématique de l'interface de TiO_2 en présence de molécules d'acide polyacrylique (31).	8
3.	Schéma des interactions possibles entre deux surfaces parallèles (23).....	11
4.	Schéma du comportement rhéologique typique d'un fluide binghamien (28).	13
5.	Schéma des polymères utilisés dans l'étude: a) polynaphtalènesulfonate (PNS); b) unité répétitive des polymères acryliques (PA): acrylate $\text{R}=\text{H}$, méthacrylate $\text{R}=\text{CH}_3$; c) copolymère acrylate-ester (PAE).....	15
6.	Courbe de titrage acido-basique du PMANa 15 kD, avec NaOH et HCl 0,1 N.	18
7.	Titrage colloïdal du PMANa 15 kD par le PDAC.	18
8.	Spectres de résonance magnétique du proton des polymères utilisés:(a) PANa 20 kD (b) PMANa 15 kD (c) PAE (d) PNS.....	20
9.	Micrographie du TiO_2 par microscopie électronique à balayage.....	21
10.	Influence du pH sur a) l'adsorption du PANa (60 kD) sur TiO_2 et b) sur le potentiel zêta de la suspension.	27
11.	Influence du pH sur a) l'adsorption du PMANa 15 kD sur TiO_2 et b) sur le potentiel zêta de la suspension.	28
12.	Influence du pH sur a) l'adsorption du PAE sur TiO_2 et b) sur potentiel zêta de la suspension.	29
13.	Influence du pH a) sur l'adsorption du PNS sur TiO_2 et b) sur le potentiel zêta de la suspension.	30
14.	Variation du potentiel zêta d'une suspension de TiO_2 P25 en fonction du pH.....	32
15.	Représentation schématique de l'effet du pK_a de l'espèce adsorbée et du potentiel zêta de l'adsorbant sur la quantité adsorbée (26).	32
16.	Isothermes d'adsorption de polyacrylates de sodium de différentes masses molaires sur TiO_2 à pH 3,5.	35
17.	Isothermes d'adsorption de polyacrylates de sodium de différentes masses molaires sur TiO_2 à pH 9,5.....	36
18.	Influence de la masse molaire du polyacrylate de sodium sur le potentiel zêta des suspensions de TiO_2 a) à pH 3,5 et b) à pH 9,5.....	37

19.	Influence des ions calcium sur l'adsorption du a) PANa 4,5 kD, b) PANa 20 kD, c) PANa 60 kD, d) PMANa 15 kD, e) PAE, f) PNS sur TiO_2 pH 9,5.....	38
20.	Pontage par les ions calcium (2)	41
21.	Potentiel zêta des suspensions de TiO_2 en présence d'ions calcium. a) PANa60; b) PMANa; c) PAE.	42
22.	Isothermes d'adsorption sur le ciment ($E/C=0,5$).	44
23.	Influence du rapport E/C sur l'aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment ne contenant aucun polymère.	46
24.	Influence de la masse molaire du PANa sur l'aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment. $E/C=0,35$; $[PA]=0,6\%$	47
25.	Influence de la nature du polyélectrolyte sur l'aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment. $E/C=0,35$	48
26.	Effet de la concentration en PMANa 15 kD sur l'aire d'étalement à 10 minutes d'un coulis de ciment de $E/C=0,35$	49
27.	Influence du PMANa seul et avec du PAE sur la fluidité d'un coulis de ciment : aire d'étalement en fonction du temps a) PMANa 0,3 % b) PMANa 0,6%.....	50
28.	Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, $E/C 0.35$, contenant un mélange de 0,3 % de PNS et 0,6 % de PMANa.....	51
29.	Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, $E/C 0.35$, contenant un mélange de 0,3 % de PNS et 0,3 % de PMANa.....	51
30.	Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, $E/C 0.35$, contenant un mélange de PANa 2,1 kD avec PEG de différentes masses molaires.	52
31.	Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, $E/C 0.35$, contenant un mélange de PMANa avec PEG de différentes masses molaires.	52
32.	Influence du pH sur l'aire d'étalement de suspensions concentrées de TiO_2 aux rapports E/S de 0,4 et 0,5.	54
33.	Influence de la nature du polyélectrolyte sur l'aire d'étalement de suspensions concentrées de TiO_2 dans l'eau à $E/S=4$	55

INTRODUCTION

Le béton est actuellement le matériau de construction le plus utilisé au monde. Malgré une composition globale plutôt simple: du ciment, des granulats et de l'eau, le béton est devenu, au fil des ans, un matériau toujours plus technologique, dû à l'ajout de divers constituants inorganiques et organiques. Ces ajouts permettent de donner au mélange des propriétés recherchées et nouvelles. Le béton est devenu et demeure un matériau toujours plus performant.

Pour augmenter la fluidité des mortiers ou des bétons sans augmenter la quantité d'eau utilisée, différents polymères organiques ayant des propriétés fluidifiantes ont été utilisés. Ceux-ci permettent de diminuer la quantité d'eau à utiliser sans provoquer une perte de maniabilité, tout en augmentant la résistance mécanique, ou, avec un rapport eau/ciment normal, de faire augmenter la maniabilité, si nécessaire, et garder tout de même une bonne résistance (1). Les superplastifiants, ou réducteurs d'eau à haute performance, ont un effet encore plus marqué. Leur utilisation permet une réduction d'eau encore plus importante, de l'ordre de 15 à 30 %. Les bétons ainsi produits ont une résistance mécanique plus élevée, une structure plus compacte, résistent mieux aux agents agressifs du milieu environnant, et ont une durée de vie plus longue. L'aspect durabilité des ouvrages devient un critère de plus en plus important dans le choix des matériaux.

Les superplastifiants sont des polymères hydrosolubles, portant une charge électrique, généralement négative. Cette charge provient de groupements fonctionnels ionisés, par exemple des sulfonates (SO_3^-) ou des carboxylates (COO^-). Parmi les superplastifiants les plus utilisés, on retrouve: les lignosulfonates modifiés, les polymélaaminesulfonates, les polynaphtalènesulfonates, les polystyrènesulfonates, les polyacrylates, et les copolymères d'acrylate. Les polymères à base d'acrylate font principalement l'objet de cette étude.

Les particules dans une suspension aqueuse ont souvent une nette tendance à s'agglomérer parce que les forces d'attraction prédominent. L'agitation mécanique n'est généralement pas suffisante pour disperser le système et le maintenir dans cet état. Il faut annuler ces forces d'attraction et créer autour des particules des forces de répulsion. Les fluidifiants jouent ce rôle, et souvent de plusieurs façons, selon différents mécanismes.

La dispersion peut se produire par la répulsion électrostatique des charges présentes sur les particules suite à l'adsorption d'un polymère ionique. Selon la structure de ce dernier, l'encombrement stérique créé par les branchements de polymères au pourtour des particules amène aussi une dispersion. Dans le cas du ciment, les superplastifiants peuvent bloquer la formation de produits hydratés, et ainsi conserver de la fluidité en provoquant un retard de prise, ou modifier la morphologie de ces produits (2).

Le ciment étant un matériau réactif de nature complexe, il est difficile, avec ce matériau, d'isoler les différentes contributions au phénomène de fluidification. C'est pour cette raison que des études ont été faites avec un matériau inerte, le TiO_2 . Ce matériau peut servir de référence pour déterminer les facteurs communs à toutes les suspensions, dans le processus de fluidification, et les phénomènes spécifiques au ciment. Un des avantages d'utiliser une suspension d'un matériau inerte est la possibilité de varier la composition du milieu de dispersion, tel le pH et la force ionique, ce qui ne peut évidemment pas être fait pour un matériau cimentaire, le milieu de dispersion (la phase interstitielle) étant saturé de chaux et de force ionique très élevée.

De la même manière que la comparaison d'un système inerte et d'un système réactif peut nous permettre d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dispersion, l'étude de polyélectrolytes reconnus pour leur bon pouvoir fluidifiant dans les matériaux cimentaires et d'autres reconnus comme étant de mauvais fluidifiants pour les mêmes systèmes peut nous permettre d'identifier les caractéristiques des polyélectrolytes qui favorisent la dispersion.

C'est pour cette raison que nous avons choisi, au début du projet, de comparer des polyacrylates non modifiés, qui sont de mauvais fluidifiants pour les systèmes cimentaires, au polynaphtalènesulfonate, un excellent fluidifiant pour béton. Les polymères de la famille des acrylates étant très variés, nous avons pu étudier, en plus des polyacrylates de différentes masses molaires, un polyméthacrylate et un polyméthacrylate partiellement estérifié.

Les mécanismes de fluidification des suspensions concentrées étant principalement liés à l'adsorption des polymères et à la modification des charges à la surface des particules, ce sont principalement ces deux variables qui ont été étudiées.

CHAPITRE 1

POLYMÈRES ET SUSPENSIONS CONCENTRÉES

1.1 Ciment

1.1.1 Composition

Le ciment est une poudre minérale qui, en réagissant avec l'eau, va former un matériau solide très résistant mécaniquement. Le ciment portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium. Il est produit à partir de roches calcaires, source de chaux (CaO), et d'argile, qui contient la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3). La proportion de ces éléments dans un mélange détermine le type de ciment qui sera obtenu. Les matériaux de départ sont d'abord broyés, homogénéisés et cuits pour former de nouveaux composés cristallisés. On obtient le clinker. Celui-ci est broyé et mélangé avec 4-5% de sulfate de calcium, ce qui constitue le ciment portland.

Le ciment portland est formé principalement des quatre constituants suivants, souvent appelés « phases » (3):

- $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ le silicate tricalcique (C_3S): responsable de la prise initiale, durcit rapidement
- $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ le silicate bicalcique (C_2S): responsable du développement de la résistance à long terme
- $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ l'aluminate tricalcique (C_3A): réagit le plus rapidement avec l'eau, mais participe peu à la résistance mécanique.
- $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF): réagit lentement avec l'eau et participe peu à la résistance mécanique.

La quantité de chaque phase dans un ciment est variable. le constituant principal est généralement le C_3S avec une proportion de 35-55 %, le C_2S de 10-40 %, le C_3A de 0-15 % et le C_4AF 5-15 %. Leur réactivité varie ainsi: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Ces constituants ne sont pas purs, leurs phases cristallines contiennent des éléments étrangers qui affaiblissent le réseau cristallin et agissent comme défauts qui peuvent engendrer des charges non saturées. D'autres composés se retrouvent aussi dans le mélange: des oxydes de magnésium, de titane, des sulfates, des alcalis, des phosphates, etc.

1.1.2 Hydratation

L'hydratation du ciment est un phénomène complexe. Plusieurs composants réagissent soit simultanément ou les uns après les autres. Les produits formés sont nombreux et de composition variée. De façon générale, on peut dire que deux mécanismes principaux existent (5, 6, 7 et 8) qui conduisent à la formation d'une pâte de ciment durcie:

- en solution: les réactifs sont dissous, deviennent des espèces ioniques en solution, se combinent et précipitent sous forme de nouveaux produits.
- topochimique : la réaction se produit directement à la surface du solide anhydre.

Pour mieux comprendre le phénomène d'hydratation, on peut le séparer en cinq étapes principales:

- 1) la dissolution initiale au contact de l'eau, le Ca^{2+} et des autres ions passent en solution. Il y a formation d'une couche protectrice autour des grains de ciment.
- 2) la période dormante, où la concentration de Ca^{2+} en solution augmente lentement.
- 3) la période d'accélération, qui correspond à la prise initiale, où il y a rupture de la couche protectrice.
- 4) Une période de décélération provoquée par la présence d'une grande quantité de produits hydratés dans un espace restreint, ce qui nuit au transport des ions près de l'interface solide-liquide.

- 5) La continuation des processus, vers l'équilibre thermodynamique, contrôlée par la diffusion lente des espèces dans une matrice solide.

La durée de la période dormante varie selon plusieurs facteurs, soit la température, la forme du réseau cristallin et ses défauts, le rapport E/C, la taille des grains ainsi que la présence d'adjuvants. Pour les études d'adsorption et de rhéologie, telles celles décrites dans ce travail, seulement les deux premières étapes ont de l'importance.

1.2 Stabilité des suspensions

Une suspension colloïdale est une phase dispersée dans une autre. Cette phase dispersée est divisée finement et possède un rapport surface/volume important. Cette grande surface a des effets importants sur les propriétés de la suspension résultante. En général, les forces d'interaction qui gouvernent la stabilité des colloïdes, sont de trois types :

- a) les forces électrostatiques, qui peuvent être attractives ou répulsives.
- b) les forces de London-van der Waals, qui sont attractives.
- c) les autres forces à courte portée: solvation, couches adsorbées, ponts hydrogène, etc.

En ce qui concerne les interactions entre particules, les forces prédominantes sont les forces électrostatiques et celles de van der Waals.

1.2.1 Les forces électrostatiques

Lorsque des particules chargées sont dispersées dans une solution électrolytique, les ions se répartissent en double couche (9) autour des particules, comme le prévoit le modèle de Stern. Autour de chaque particule se crée un environnement ionique spécifique dont la concentration diminue exponentiellement en fonction de la distance. Cette zone, selon la théorie de la double couche, est séparée en deux parties distinctes. La couche fixe, ou couche de Stern, englobe les ions qui se trouvent relativement près de la surface et qui se déplacent

avec celle-ci. L'autre partie, appelée couche diffuse, contient moins d'espèces et se déforme selon le déplacement de la particule. Son potentiel électrique diminue rapidement avec la distance. Le potentiel électrique à l'interface entre la couche fixe et la couche mobile, ou plan de cisaillement, est appelé le potentiel zêta (figure 1). Ce potentiel est facilement mesurable expérimentalement. En milieu aqueux, il varie en fonction du pH et de la force ionique.

La surface des oxydes minéraux en suspension aqueuse possède des sites chargés où l'eau, dissociée sous forme de protons et d'ions hydroxyde, va s'adsorber et neutraliser ces sites. Un exemple est illustré à la figure 2. La modification du pH entraîne une variation de la charge en surface, le pH correspondant à un potentiel zêta nul s'appelle le point zéro de charge. Une absence de charges amène une agrégation des particules, ce qui a aussi des effets importants sur le comportement rhéologique de la suspension.

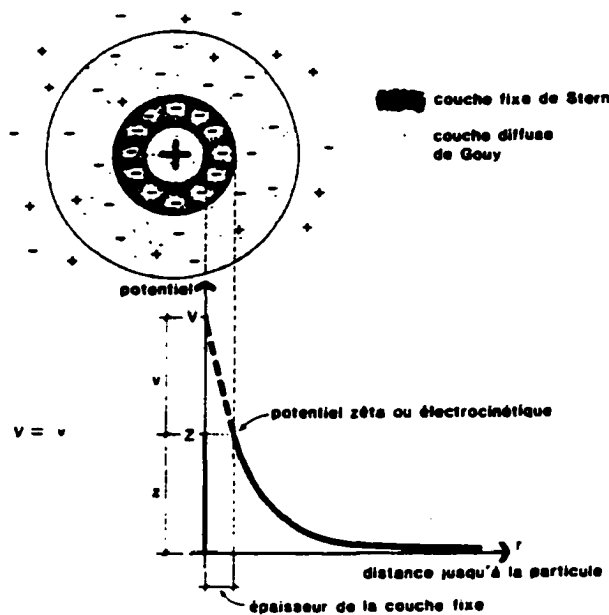


Figure 1. Double couche électrique d'une particule en suspension dans un liquide:représentation du potentiel zêta (29).

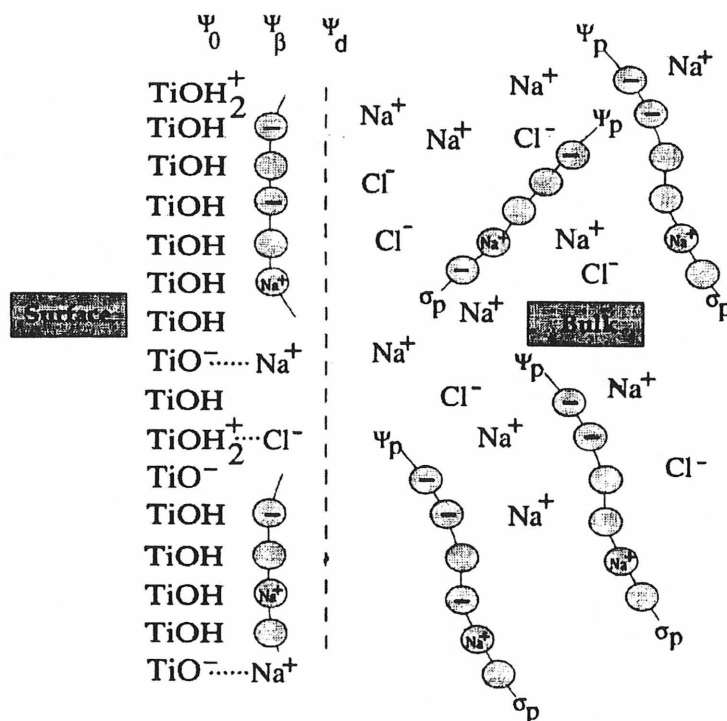


Figure 2. Représentation schématique de l'interface de TiO_2 en présence de molécules d'acide polyacrylique (31).

La présence d'électrolytes simples amène des modifications dans la double couche. Celles-ci dépendent de la quantité, du signe de la charge et de la valence de l'ion. Une grande quantité d'ions comprime la double couche, conduisant à une agglomération. Le signe de l'ion fera varier la charge de la particule, un ion dont la charge est opposée à celle des particules entraîne une coagulation de ces dernières, par neutralisation de charges. L'ion de signe contraire crée un lien qui élimine la répulsion électrostatique. L'effet est encore plus marqué avec un ion de valence plus élevée.

1.2.2 Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals originent des interactions dipolaires de molécules polaires ou de molécules non polaires ayant une certaine polarisabilité; ces forces sont toujours attractives.

La distance à laquelle une particule peut subir l'effet d'une autre est plus grande que pour deux molécules. Pour deux particules dont les faces sont parallèles et séparées d'une distance R , l'énergie d'interaction varie selon $1/R^2$, alors que pour deux molécules, l'énergie diminue selon $1/R^6$

Le potentiel d'attraction entre deux particules peut être évalué par l'équation d'Hamaker. Dans le cas de deux surfaces parallèles séparées d'une distance R , l'énergie est calculée par l'équation suivante:

$$E = -H / 12\pi R^2 \quad [1]$$

où H est la constante d'Hamaker pour ce système. Dans un système contenant des particules 1 et 2 dispersées dans un médium 3, la constante effective d'Hamaker est donnée par la relation :

$$H_{12,3} = H_{12} + H_{33} - H_{13} - H_{23} \quad [2]$$

Plus les propriétés diélectriques du milieu de dispersion sont semblables à celles des particules, moins il y a d'interactions entre les particules.

1.2.3 Répulsions stériques

La répulsion stérique peut être produite par le déploiement en solution de polymères de masse molaire élevée adsorbés à la surface des particules. Ces polymères vont empêcher les particules de s'approcher pour s'agglomérer à cause des répulsions entre les chaînes. La répulsion stérique peut être influencée par le design de la molécule polymérique, par des ramifications ou par le choix des groupements chimiques, généralement moins hydrosolubles, qui composent le polymère.

1.2.4 Adsorption des polymères

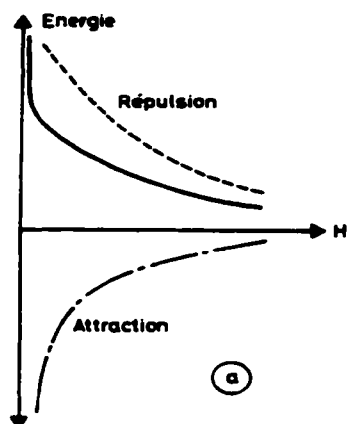
L'adsorption de polymères peut influencer autant les interactions électrostatiques que stériques. Puisque tous les polymères faisant l'objet de cette étude sont des polyélectrolytes, nous traiterons spécifiquement de ceux-ci.

L'adsorption d'un polyélectrolyte à la surface d'un solide est généralement favorisée et présente certaines caractéristiques (10):

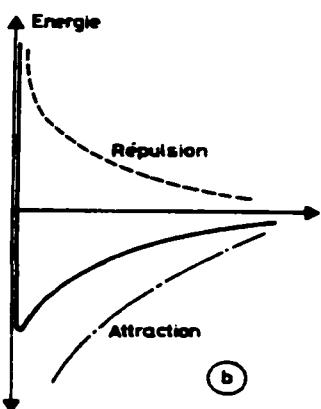
- L'adsorption serait presque irréversible, tant l'adsorption est favorisée par la diminution d'énergie libre dans le système. De plus, l'énergie d'activation pour la désorption par dilution ou par variation des paramètres de solution est élevée (11-14).
- Les interactions électrostatiques à l'intérieur et entre les macromolécules limitent leur expansion et produisent une adsorption à plat, mince (10, 12-14)
- Les interactions électrostatiques entre le polyélectrolyte et la surface peuvent grandement favoriser ou restreindre l'adsorption, selon les signes respectifs des éléments chargés (15-18).
- Il est bien établi maintenant que l'adsorption de polyélectrolyte est reliée aux échanges ioniques entre la surface, le polymère et la solution. (15, 19-21). Ces échanges augmentent l'entropie du système, en augmentant le nombre de molécules dans le système.
- La masse moléculaire joue un rôle important: des arguments théoriques et expérimentaux ont démontré que la quantité de polymère adsorbé augmente avec la masse (15, 21). De plus, les masses moléculaires élevées s'adsorbent préférentiellement. Pour les solutions polydisperses, les masses plus élevées peuvent remplacer les masses plus faibles déjà adsorbées (10, 17, 22).
- La charge du polymère adsorbé vient modifier la charge de la particule, créant des forces répulsives entre elles, la dispersion est dite de nature électrostatique.

1.2.5 Forces résultantes

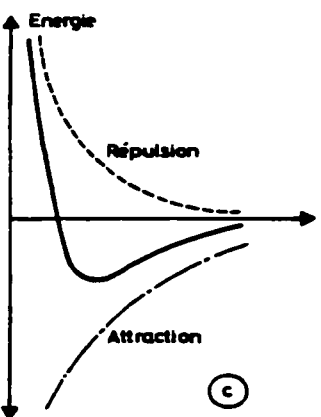
Selon les conditions présentes dans la suspension, la sommation des forces électrostatiques et de van der Waals peut conduire à la dispersion ou à l'attraction, tel que montré à la figure 3.



a. Prédominance des forces répulsives, quelle que soit la distance. Configuration donnant des suspensions dispersées.



b. Prédominance des forces attractives, sauf au voisinage immédiat de la surface (quelques Å) où les forces répulsives (Van der Waals, disjonction) deviennent très importantes. Configuration donnant des suspensions à structure floculée (sauf pour les très fortes concentrations).



c. Etat intermédiaire caractérisé essentiellement par un puits de potentiel relativement éloigné de la surface (plusieurs centaines d'Å). Configuration donnant des suspensions modérément flocuées à faible concentration et dispersées pour des concentrations plus fortes. Remarque l'instabilité de l'état parallèle si les faces ne sont plus infinies.

Figure 3. Schéma des interactions possibles entre deux surfaces parallèles (23).

Si les charges sont de même signe, il y a répulsion. Pour des charges de signe opposé ou le milieu liquide n'a pas les mêmes propriétés diélectriques que les particules, les forces d'attraction prédominent, les particules s'agglomèrent. A des distances plus faibles, il y a une forte répulsion due aux nuages électroniques, le puits de potentiel est près des surfaces. En équilibre entre ces états, les forces d'attraction et de dispersion s'équilibrent, le puits de potentiel de répulsion est à une distance plus éloignée, la dispersion a lieu. L'interaction entre les potentiels attractifs et répulsifs donne l'interaction nette totale qui va déterminer l'état du système.

La présence de répulsions stériques vient modifier ces schémas dans la mesure où elles empêchent l'approche des deux surfaces de façon plus ou moins importante. La distance d'équilibre dépend de la densité de la couche de polymère adsorbée à la surface, et de leur déploiement en solution. Ce dernier est fonction de la masse molaire des polymères et des caractéristiques de solvant de la solution vis-à-vis ces polymères.

1.3 Rhéologie des suspensions concentrées

Pour plusieurs types de suspensions concentrées, le comportement rhéologique est illustré à la figure 4. On doit appliquer un certain cisaillement minimal (seuil) pour provoquer l'écoulement de la suspension. Le bris de la structure par le cisaillement fait diminuer la viscosité, au fur et à mesure que la contrainte de cisaillement augmente, le comportement est alors thixotropique. Plusieurs facteurs peuvent influencer la rhéologie de la suspension, entre autres des facteurs liés aux particules elles-mêmes, soit: la fraction volumique, la taille, la géométrie, et des facteurs liés à la solution, dont: la viscosité, le pH, la force ionique, la solvation, la présence d'agents tensioactifs ou autres. L'étude du comportement rhéologique n'est pas toujours simple, mais il est possible néanmoins d'en faire un outil qualitatif qui permet la comparaison entre les variables de différents systèmes.

Dans une pâte de ciment, les grains ont une taille variant entre 2 et 100 μm et ils sont de forme plus ou moins régulière, ce qui est un facteur favorable à l'agrégation. La force ionique de la solution est très élevée, ce qui annihile toutes répulsions électrostatiques. Les interactions attractives dominent et les grains forment une structure floculante qui donne un réseau de grains ayant beaucoup de cohésion. C'est ce qui explique le comportement rhéologique de la pâte fraîche, où il faut exercer une certaine force de cisaillement pour qu'il y ait écoulement.

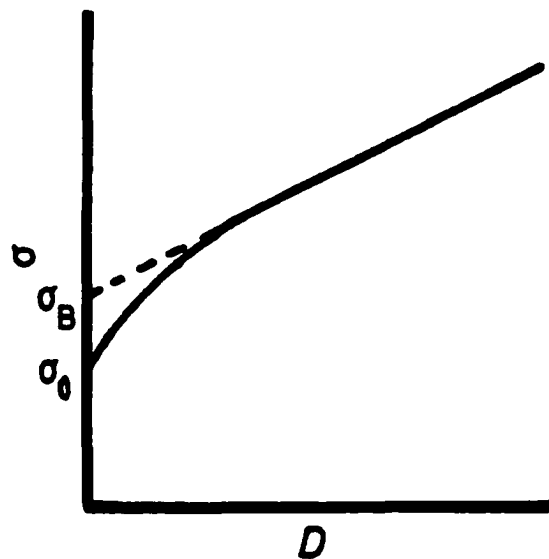


Figure 4. Schéma du comportement rhéologique typique d'un fluide binghamien (28).

Pour une suspension concentrée de matériau inerte, le scénario est plus simple, les particules sont en général de structure et de nature plus uniformes, la tendance à l'agrégation est donc moindre. On peut ajouter qu'une suspension concentrée a plus tendance à floculer du fait que les distances interparticules sont réduites.

1.4 Les polymères fluidifiants

Les adjuvants ajoutés aux mélanges de béton ont grandement amélioré la performance de ceux-ci. Une plus grande fluidité, une prise retardée ou accélérée, une meilleure résistance aux cycles gel-dégel, importante pour notre climat, sont autant de facteurs où l'action des adjuvants est bénéfique. Les superplastifiants, de par leur action fluidifiante, permettent une réduction d'eau de gâchage importante. Un excès d'eau est nuisible au béton car il crée des pores, zones fragiles et portes d'entrée des agents corrosifs.

Un schéma des monomères composant les superplastifiants utilisés dans cette étude est présenté à la figure 5. Les PNS sont des polymères synthétiques performants pour la fluidification des coulis de ciment. Les PAE, quant à eux, sont plus récents, et leur efficacité encore plus marquée; la quantité nécessaire est moindre que pour les autres superplastifiants.

Les acides polyacryliques sont largement utilisés, pour des usages très variés. Ils sont en général employés pour leurs propriétés dispersantes ou floculantes, leur biodégradabilité, leur facilité et versatilité de fabrication. Ils sont en général de bons dispersants pour les pigments inorganiques. L'acide polyacrylique est synthétisé selon les méthodes utilisées pour les polymères vinyliques. L'unité de base est présentée à la figure 5. D'ailleurs, la copolymérisation s'effectue en général assez bien avec d'autres monomères. Cette capacité s'explique par la réactivité des liaisons doubles ainsi que par la miscibilité avec des monomères tant hydrophiles que lipophiles. Cela s'applique aussi pour l'acide méthacrylique.

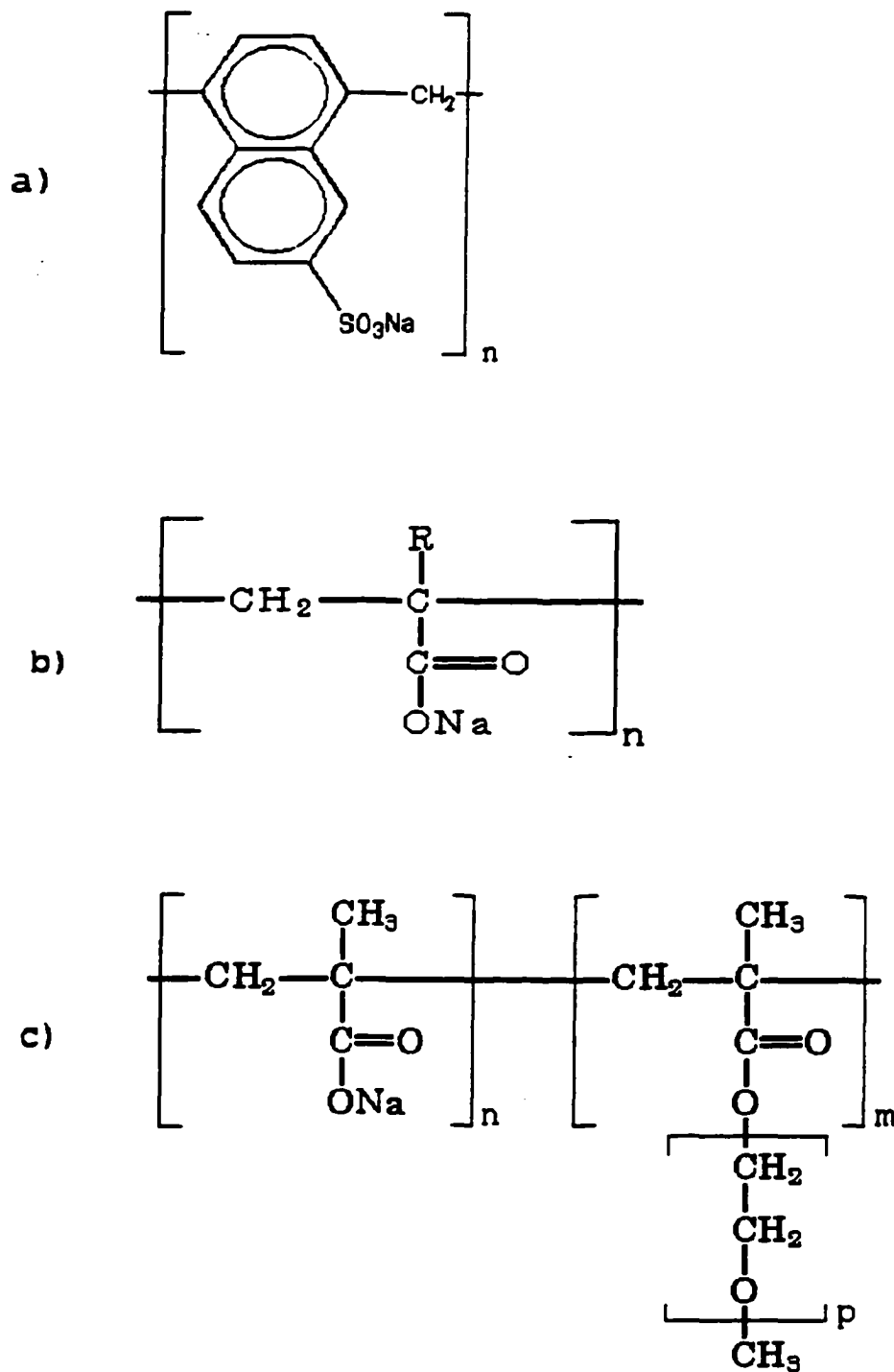


Figure 5. Schéma des polymères utilisés dans l'étude: a) polynaphtalènesulfonate (PNS); b) unité répétitive des polymères acryliques (PA): acrylate R=H, méthacrylate R=CH₃; c) copolymère acrylate-ester (PAE).

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre porte sur la caractérisation des différents matériaux et composés utilisés au cours de ce travail et sur les détails expérimentaux des techniques mises en œuvre pour l'obtention des résultats. L'influence de polymères sur la dispersion de suspensions concentrées de particules de ciment ou de matériau inerte a été étudiée par des mesures d'isothermes d'adsorption, de rhéologie et de potentiel zêta.

2.1 Produits

2.1.1 Dispersants

Plusieurs polymères ont été employés lors de cette étude; deux sont des superplastifiants commerciaux, soit le polynaphtalènesulfonate (PNS), le superplastifiant commercial le plus utilisé mondialement dans le béton, et un polyacrylate partiellement estérifié par des chaînes de polyéthylène oxyde (PAE). Les autres polymères sont de nature plus simple, soit des polyacrylates de différentes masses molaires et un polyméthacrylate. Leurs caractéristiques respectives sont présentées au tableau 1.

Sauf pour le PNS qui est un sel d'acide fort, les autres polymères, dû à leurs groupements carboxylates, sont des sels d'acides faibles. Pour ceux-ci, le groupement chargé fait partie intégrante de chaque monomère, et le nombre de charges ne variera pas en fonction de la masse moléculaire. Le PAE, étant un copolymère, la quantité de charges sera inférieure à celle des polyacrylates. Le nombre de charges a été mesuré par deux méthodes différentes, soit par titrage acido-basique et par titrage colloïdal. Des courbes de titrage type sont

illustrées à la figure 6 et à la figure 7. Les polymères étant sous forme neutralisée, on titre d'abord avec un acide puis avec une base pour couvrir les deux régions de pH. Connaissant la molarité du titrant, on peut calculer le nombre de groupements chargés. Dans le cas du PNS, il faut faire un échange ionique, car c'est un acide fort. Pour le titrage colloïdal, on utilise un polymère cationique, le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium), PDAC. La neutralisation des charges respectives des polymères est suivie à l'aide d'un conductimètre. La masse molaire des polyacrylates simples n'a pas été vérifiée, nous avons utilisé les valeurs fournies par la compagnie.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des polymères utilisés.

	PANa 2,1	PANa 20	PMANa 15	PAE	PNS
Provenance	PS	PS	PS	Mapéi	Handy
Solides totaux (%)	83,6	42,6	30,9	27,9	40,6
Na (%)	15,8	9,5	5,9	---	11,3
Ca (%)	0,000	0,002	0,003	---	0,3

PS : PolySciences

Le tableau 2 présente les résultats obtenus concernant le nombre de groupements anioniques des différents polymères à l'étude. Pour le PANa et PMANa, le nombre de groupements carboxylates reste le même en fonction de la masse molaire, la fonction carboxylate faisant partie du monomère. La valeur pour le PAE est plus faible, ce polymère comportant plusieurs fonctions carboxylates estérifiées.

Tableau 2. Nombre de groupements anioniques des différents polymères utilisés

Polymère	Masse molaire g/mol	Groupements acides		
		Théorique mol/100g	titrage colloïdal mol/100g	titrage acide-base mol/100g
PNS	242	0.41	0.35	0.34
PMANa 15	108	0.93	0.83	0.83
PANa 20	94	1.06	0.98	0.92
PAE	250	0.40	0.16	0.19

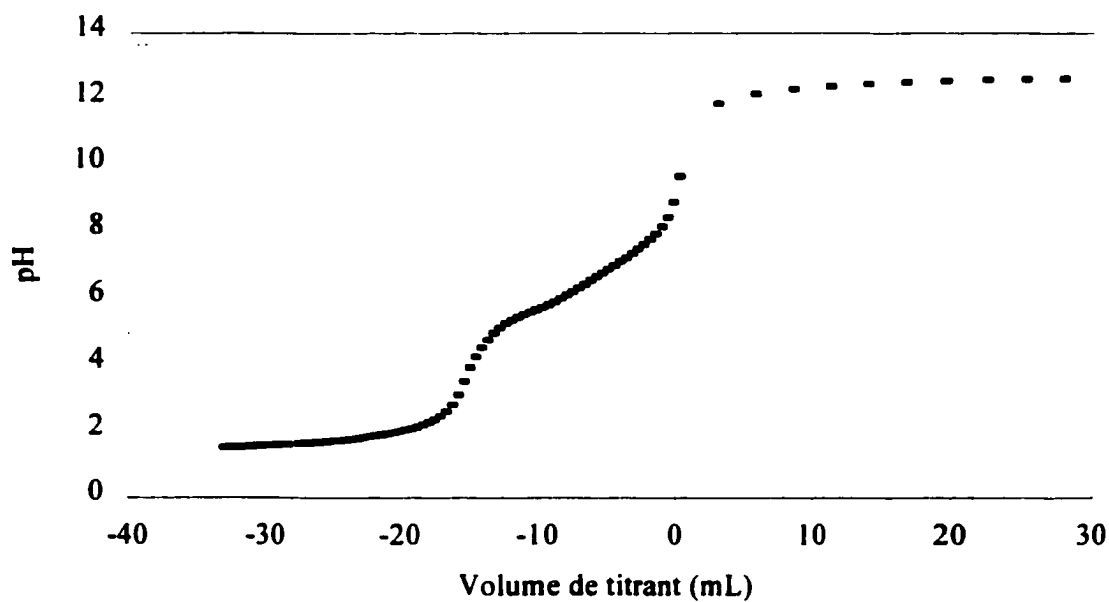


Figure 6. Courbe de titrage acido-basique du PMANa 15 kD, avec NaOH et HCl 0,1 N.

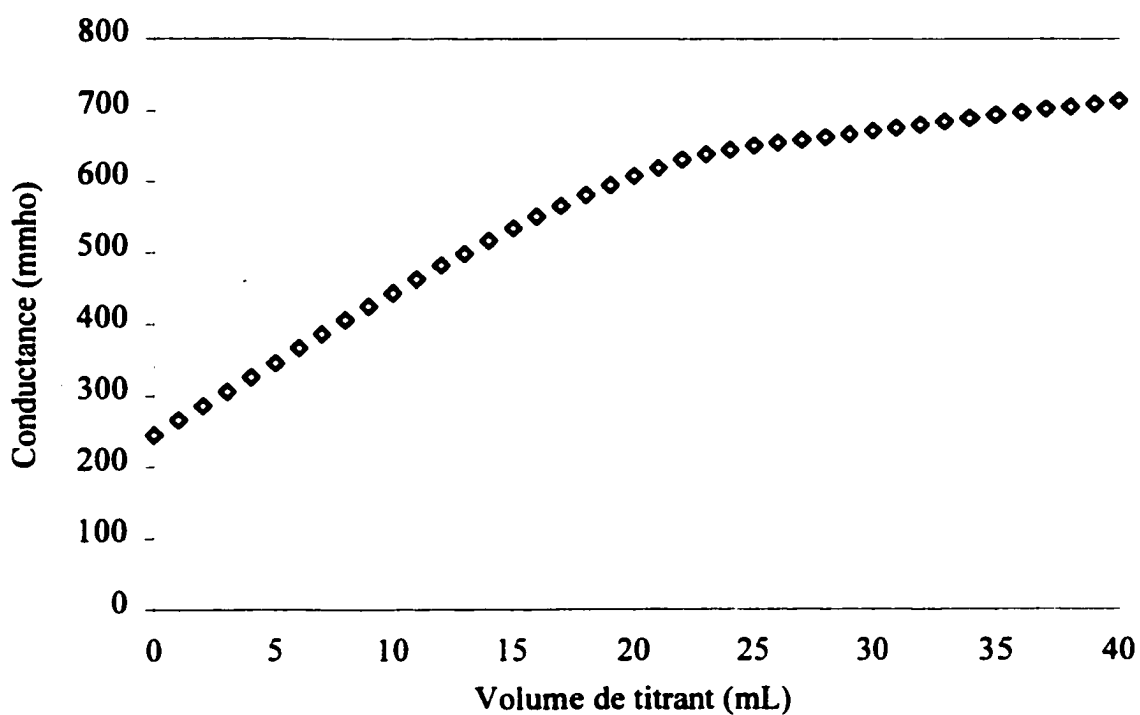


Figure 7. Titrage colloïdal du PMANa 15 kD par le PDAC.

Pour mieux connaître la structure des polymères, du PAE surtout, des mesures par résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H ont été effectuées. L'appareil utilisé est un Brüker AC-300F. Les solutions étaient à 5 % de solide dissous dans le D_2O . Les résultats obtenus sont illustrés à la figure 8. La RMN des polymères ne donne pas toujours des pics bien définis, mais on peut facilement observer les différences entre les différents polymères. Dans le cas du PAE, on peut facilement identifier un massif entre 3 et 4 ppm, qui correspond aux chaînes du polyéthylène oxyde. On peut également observer que ce polymère est de type méthacrylate.

2.1.2 Matériaux solides

2.1.2.1 Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane, TiO_2 , un matériau inerte, a été choisi pour la versatilité en terme de variation de charge en fonction du pH. De plus, ce matériau fait l'objet de plusieurs études similaires pour la dispersion de systèmes modèles (15). Les caractéristiques du TiO_2 utilisé se retrouvent au tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques du dioxyde de titane utilisé

Caractéristiques	Unités	Valeurs obtenues
Provenance		Degussa
Structure		Anatase
Impuretés		
Cl^-	%	0,08
Na	%	0,002
Ca	%	0,002
Point isoélectrique	PH	6,2
Diamètre moyen	Nm	30
Surface spécifique	M^2/g	43

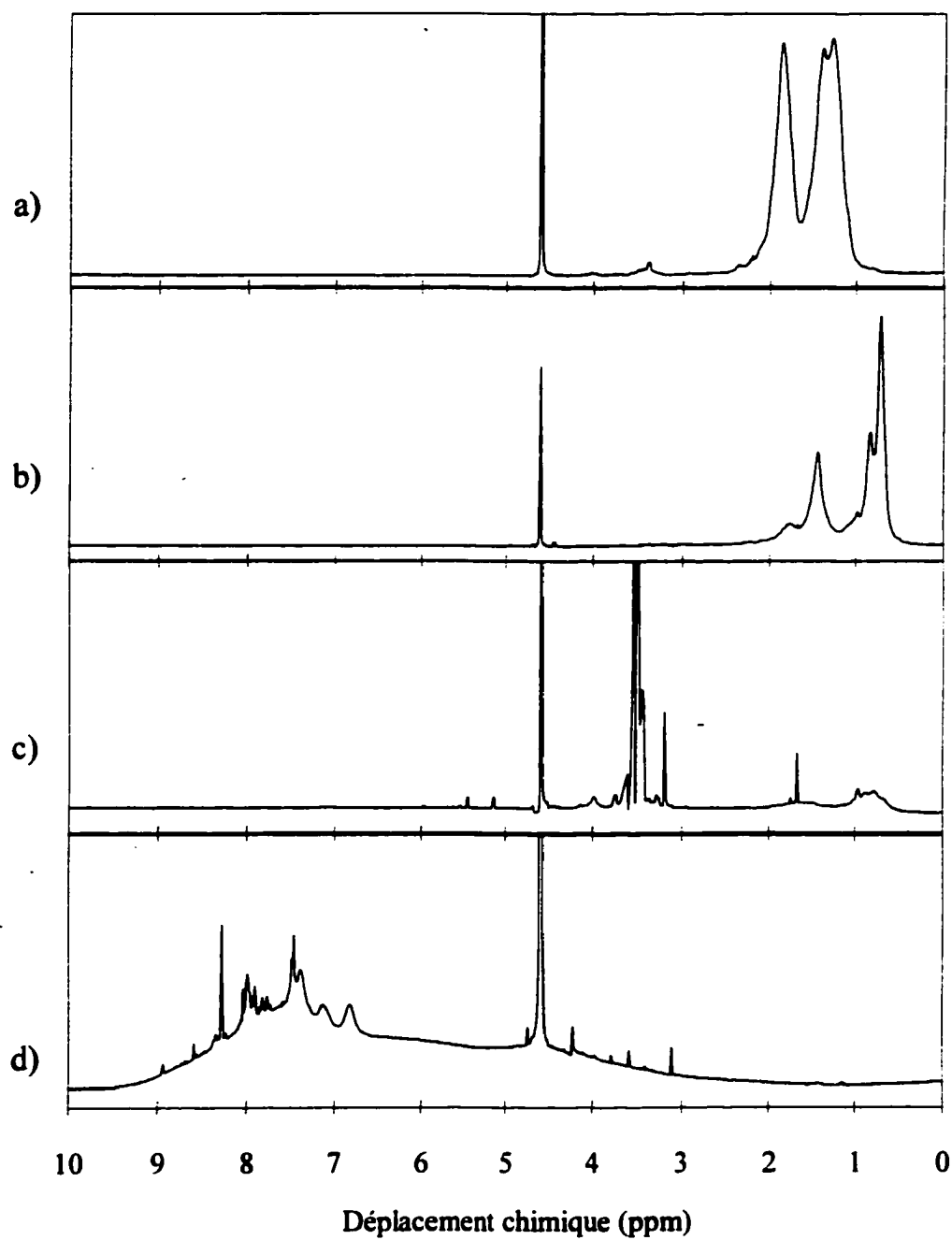


Figure 8. Spectres de résonance magnétique du proton des polymères utilisés: (a) PANA 20 kD (b) PMANA 15 kD (c) PAE (d) PNS.

Le pourcentage de chlorure a été mesuré par titrage potentiométrique avec le nitrate d'argent; la concentration des autres ions a été déterminée par ICP. Le point isoélectrique a été déterminé par des mesures de potentiel zêta en fonction du pH, et le diamètre moyen des particules est celui fourni par la compagnie. La surface spécifique a été déterminée par adsorption de l'azote, selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

La microscopie électronique a été utilisée pour visualiser la forme et la taille des particules de TiO_2 . La micrographie est présentée à la figure 9. Comme on peut le voir sur l'image obtenue, le diamètre moyen des particules élémentaires est bien de l'ordre de 30 nm, mais ces particules sont fortement agglomérées en gros agrégats. Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL JSM840-A. La source d'électrons est fournie par un canon à électrons muni d'un filament de tungstène. Les échantillons n'étant pas conducteurs, la métallisation de ceux-ci a été nécessaire. Elle a été réalisée par pulvérisation cathodique d'un mélange or-palladium. L'appareil utilisé est de marque Anatech Hummer VI.

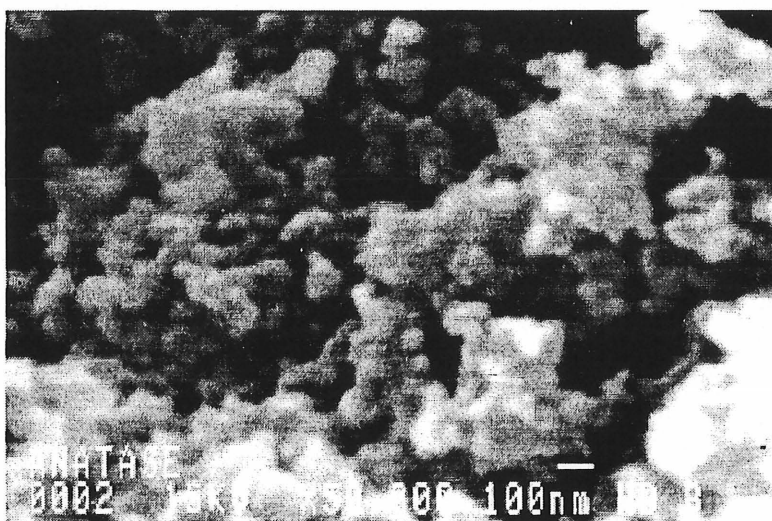


Figure 9. Micrographie du TiO_2 par microscopie électronique à balayage.

2.1.2.2 Ciment

Du ciment Lafarge de type 10 de deux lots différents a été utilisé. Les faibles différences de composition entre les lots ne sont pas susceptibles d'entraîner des modifications dans l'efficacité relative des polymères par rapport au ciment. Ils ont la même surface spécifique soit $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$, déterminée par méthode BET également. Le tableau 4 présente la perte au feu et le pourcentage des différents oxydes présents dans les ciments utilisés. La teneur potentielle de chaque phase des ciments, calculée par le méthode de Bogue, est présentée au tableau 5.

Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques des poudres de ciment utilisées.

Oxyde	Ciment T-10 A %	Ciment T-10 B %
SiO ₂	20,7	20,5
Al ₂ O ₃	4,0	4,5
Fe ₂ O ₃	2,9	3,1
CaO	63,2	62,5
SO ₃	3,4	3,0
MgO	2,8	3,0
Na ₂ O	0,74	0,81
Perte au feu	2,2	1,9

Tableau 5. Composition potentielle de Bogue des ciments utilisés.

Composé	Ciment A %	Ciment B %
C ₃ A	5,7	6,8
C ₄ AF	8,8	9,3
C ₃ S	59	56
C ₂ S	15	17

2.1.3 Autres produits chimiques

Les autres produits chimiques utilisés étaient de pureté ACS. L'eau utilisée pour les expériences était distillée et désionisée sur un système Milli Q (Millipore) à quatre cartouches.

2.2 Méthodes

2.2.1 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en solution ont été déterminées par une méthode classique (24) où on mesure la concentration de polymère dans la solution en équilibre avec le substrat, et par différence la quantité adsorbée sur le substrat. Cette quantité adsorbée varie selon certains facteurs entre autres: l'affinité du polymère envers le substrat, la masse molaire du polymère, le pH de la solution, le type et la concentration des espèces ioniques en présence, la surface spécifique du substrat, etc.

Pour le TiO_2 , on prépare une suspension avec de l'eau désionisée et on ajuste le pH à la valeur souhaitée en gardant l'agitation constante. On place dans des tubes à essais la quantité de suspension nécessaire pour avoir 10 g de poudre sèche. On prépare les solutions de polymère à différentes concentrations et on ajuste le pH. On ajoute la quantité désirée de solution de polymère à la suspension, et on ajuste le pH tout en agitant manuellement le tube pour s'assurer de l'homogénéité de la suspension résultante. Les tubes sont placés dans un bain thermorégulé avec système d'agitation pour une période de temps de quelques heures pour atteindre l'équilibre. Après cette période, le pH était mesuré de nouveau et réajusté si nécessaire. La suspension était centrifugée pour une période de temps nécessaire à l'obtention d'un surnageant clair. Celui-ci était récupéré pour déterminer la teneur en polymère. Une

partie de la suspension était utilisée pour les mesures de potentiel zêta des particules. Pour les isothermes en présence d'ions de calcium, ceux-ci étaient ajoutés dans la suspension de TiO_2 . Pour les essais d'adsorption sur poudre de ciment, 40 g de poudre de ciment étaient mélangés à 20 g d'une solution de polymère à concentrations croissantes, pour donner un rapport E/C de 0,5. Le temps de contact était de 30 minutes environ. Le tout était centrifugé jusqu'à l'obtention d'un surnageant très clair. La concentration était mesurée par la demande chimique en oxygène (DCO) ou par UV. Une suspension sans adjuvant servait de référence, car certains produits extraits du ciment donnaient une réponse non nulle en DCO et en UV.

Puisque les acrylates n'absorbent pas dans l'UV, leur concentration était déterminée par DCO. La solution oxydante contient du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique concentré. La solution à analyser était mélangée à la préparation oxydante dans un tube à essais et chauffée à 150°C pendant deux heures dans un appareil à digestion. L'absorbance était déterminée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 600 nm à l'aide d'un Spectronic 20 de Bausch and Lomb. La concentration était déterminée à partir de courbes standard établies pour chaque polymère.

Pour le PNS, la concentration à l'équilibre était mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV Hewlett-Packard 8452A à réseau de diodes. L'absorbance maximale dans la région de 275 nm à 300 nm a été utilisée, la longueur d'onde pouvant varier compte tenu de l'adsorption préférentielle des polymères de masse plus élevée.

Pour tous les essais, on a calculé le nombre de moles adsorbées par unité de surface, en fonction de la concentration à l'équilibre. Une isotherme d'adsorption peut être de différents types, mais pour ce genre de mesures d'adsorption de polymères en solution, l'isotherme de Langmuir permet de bien présenter les résultats. L'équation 3 représente la forme linéarisée d'une isotherme de type Langmuir:

$$c/N = c/N_m + 1/kN_m \quad [3]$$

où c représente la concentration du polymère à l'équilibre, N , le nombre de moles adsorbées par unité de surface du substrat, N_m , le nombre de moles adsorbées pour une monocouche et k est une constante variant avec la température et les caractéristiques du système. On porte en graphique les valeurs c/N en fonction de c , et la droite obtenue a une pente correspondant à $1/N_m$, et k peut être calculé à partir de l'ordonnée à l'origine.

2.2.2 Potentiel zêta

Le potentiel zêta a été mesuré directement sur les suspensions ayant servies à déterminer les isothermes d'absorption, après les avoir diluées. L'appareil utilisé était le Zetasizer Ilc de Malvern. Une différence de potentiel de 100 V était maintenue entre les bornes de la cellule.

2.2.3 Essais rhéologiques

L'essai d'étalement des pâtes de ciment a été mis au point par Kantro (25). C'est l'essai du mini-slump, qui mesure la fluidité d'une suspension à faible taux de cisaillement. Il est inspiré de l'essai d'affaissement pour le contrôle de la qualité des bétons selon la norme ASTM C-143. Ce type d'essai est rapide, facile à réaliser, et demande une faible quantité de produit. L'équipement requis est minimum.. La méthode nécessite un volume de pâte constant, confinée dans un minicône tronqué, le minicône d'Abraham, dont les proportions sont similaires à celui de l'essai normalisé. En soulevant le cône, la pâte s'écoule sur une plaque, et on mesure le diamètre d'étalement de celle-ci.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre rassemble l'ensemble des résultats des différents essais relatifs à l'adsorption des dispersants polymériques par les suspensions de matériaux inertes et de ciment. Les résultats de potentiel de zêta et de fluidité de ces suspensions sont également présentés. D'après plusieurs études, l'efficacité des dispersants polymériques serait liée à leur adsorption à la surface des particules dans la suspension colloïdale (2). Cette adsorption a pour effet de créer des répulsions électrostatiques en modifiant le potentiel zêta des particules, et de créer des répulsions stériques interparticules, deux phénomènes qui permettent d'expliquer l'effet fluidifiant de ces dispersants.

3.1 Isothermes d'adsorption et potentiels zêta

La capacité d'adsorption de plusieurs polymères de différents types sera étudiée, soit: des polyacrylates de différentes masses moléculaires, un polyméthacrylate et deux superplastifiants commerciaux, un polynaphtalène sulfonate (PNS) et un copolymère acrylate-ester (PAE). L'effet de ces polymères sur le potentiel zêta des suspensions est également présenté.

3.1.1 Effet du pH et de la nature du polymère

Les figure 10 à figure 13 montrent les résultats de l'influence du pH sur l'adsorption des divers polymères sur le TiO_2 et sur le potentiel zêta des suspensions. Les polymères étudiés sont le polyacrylate de sodium de masse molaire 60 kD, le polyméthacrylate de sodium

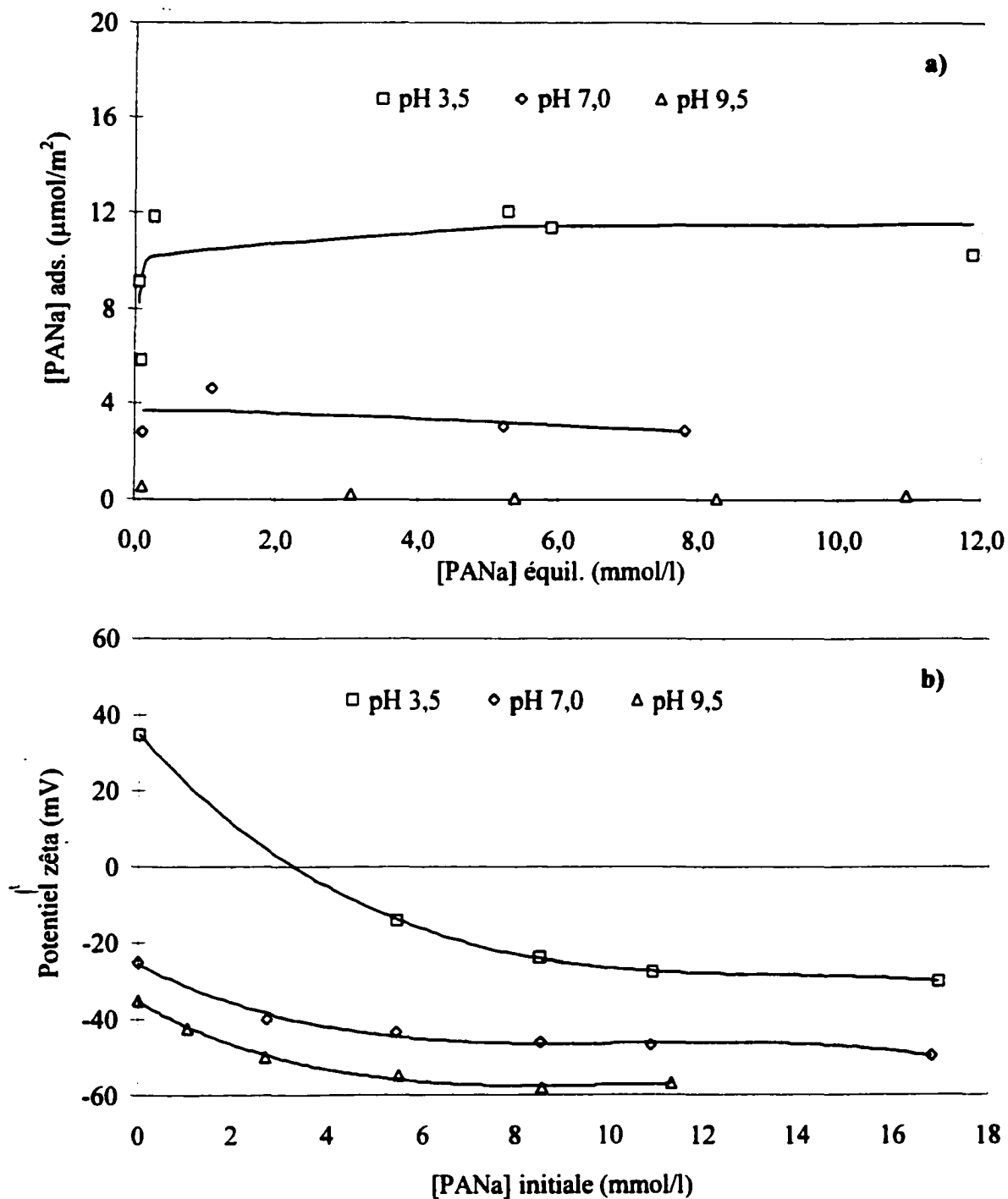


Figure 10. Influence du pH sur a) l'adsorption du PANa (60 kD) sur TiO_2 , et b) sur le potentiel zêta de la suspension.

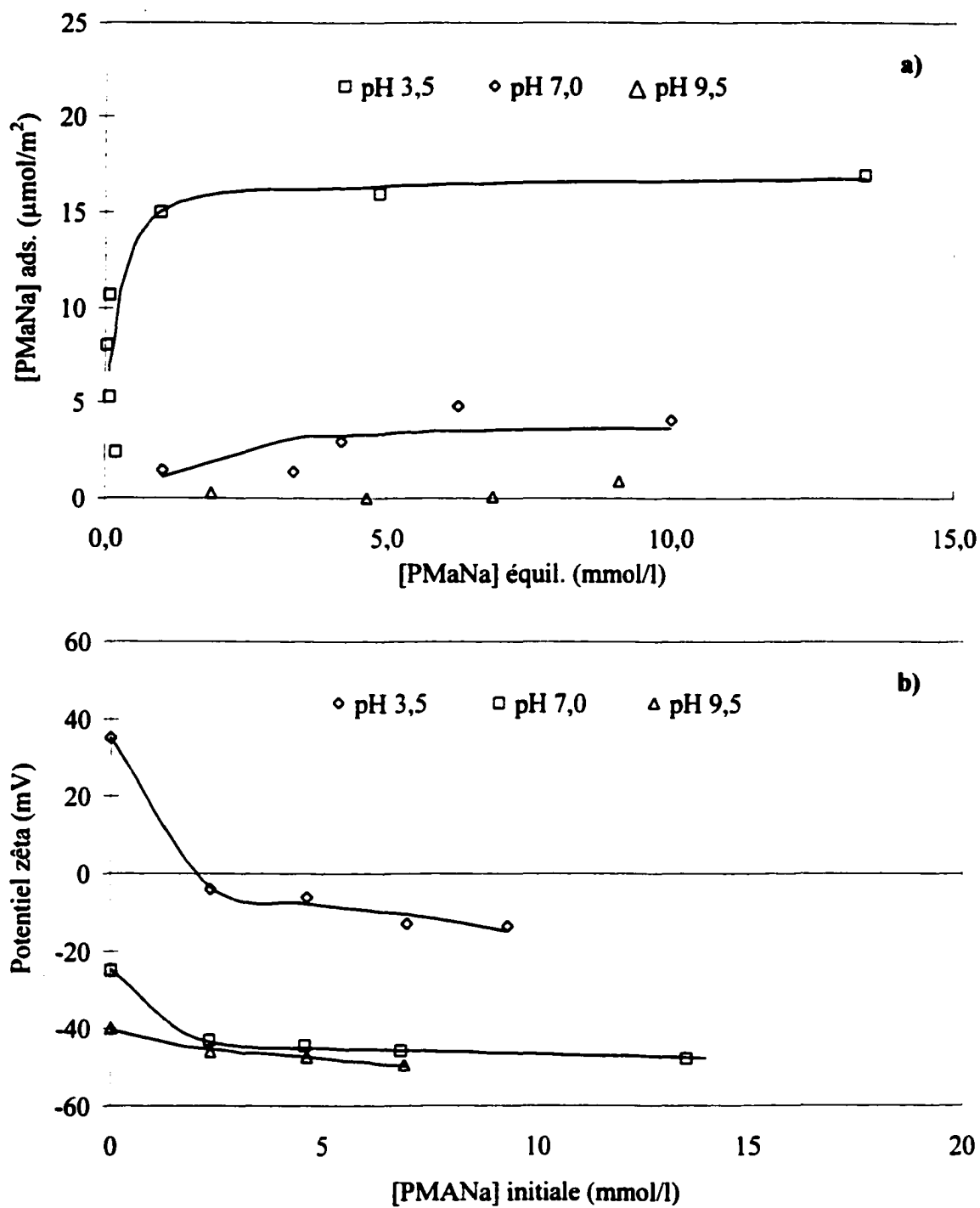


Figure 11. Influence du pH sur a) l'adsorption du PMANa 15 kD sur TiO_2 , et b) sur le potentiel zéta de la suspension.

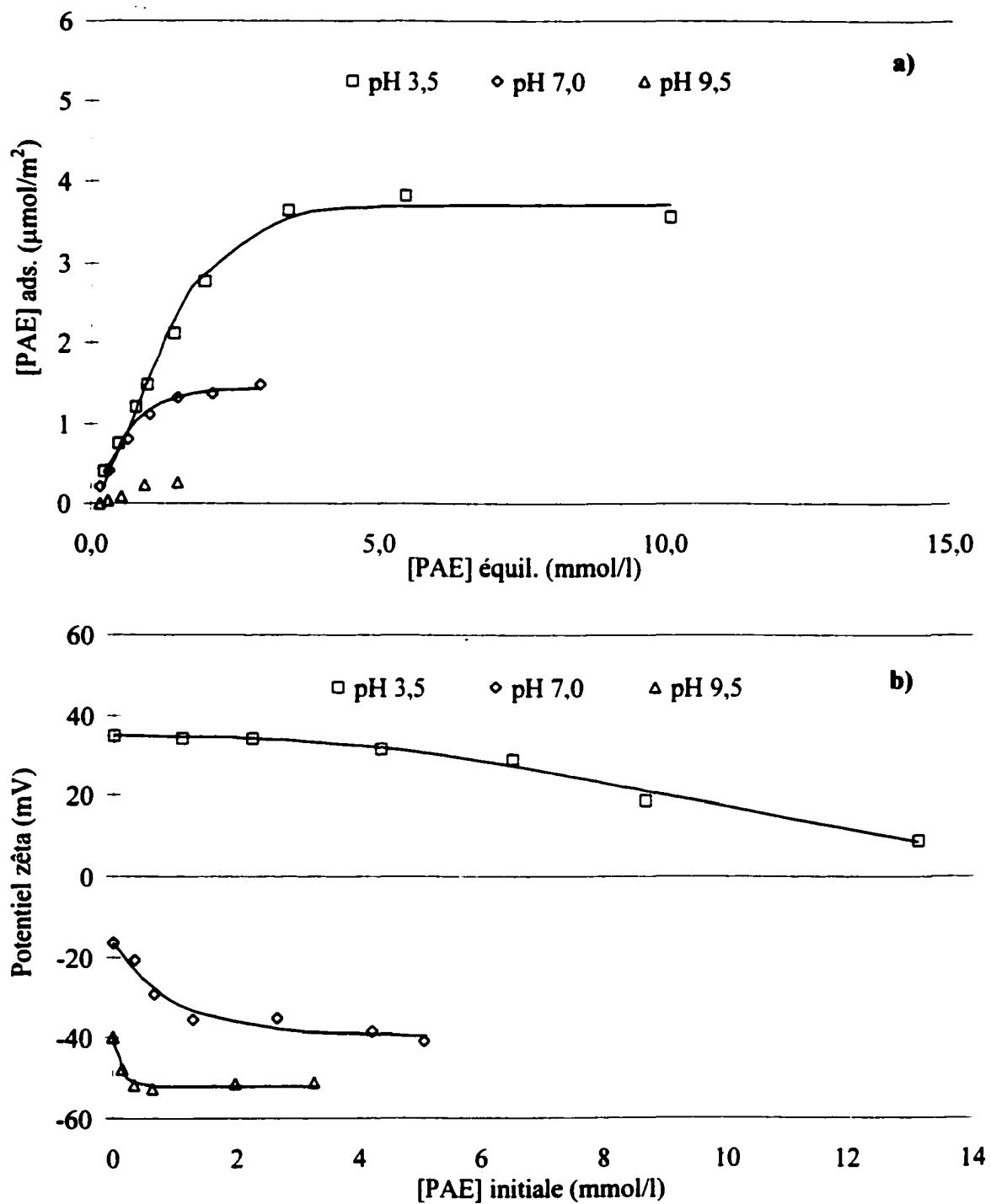


Figure 12. Influence du pH sur a) l'adsorption du PAE sur TiO_2 , et b) sur potentiel zêta de la suspension.

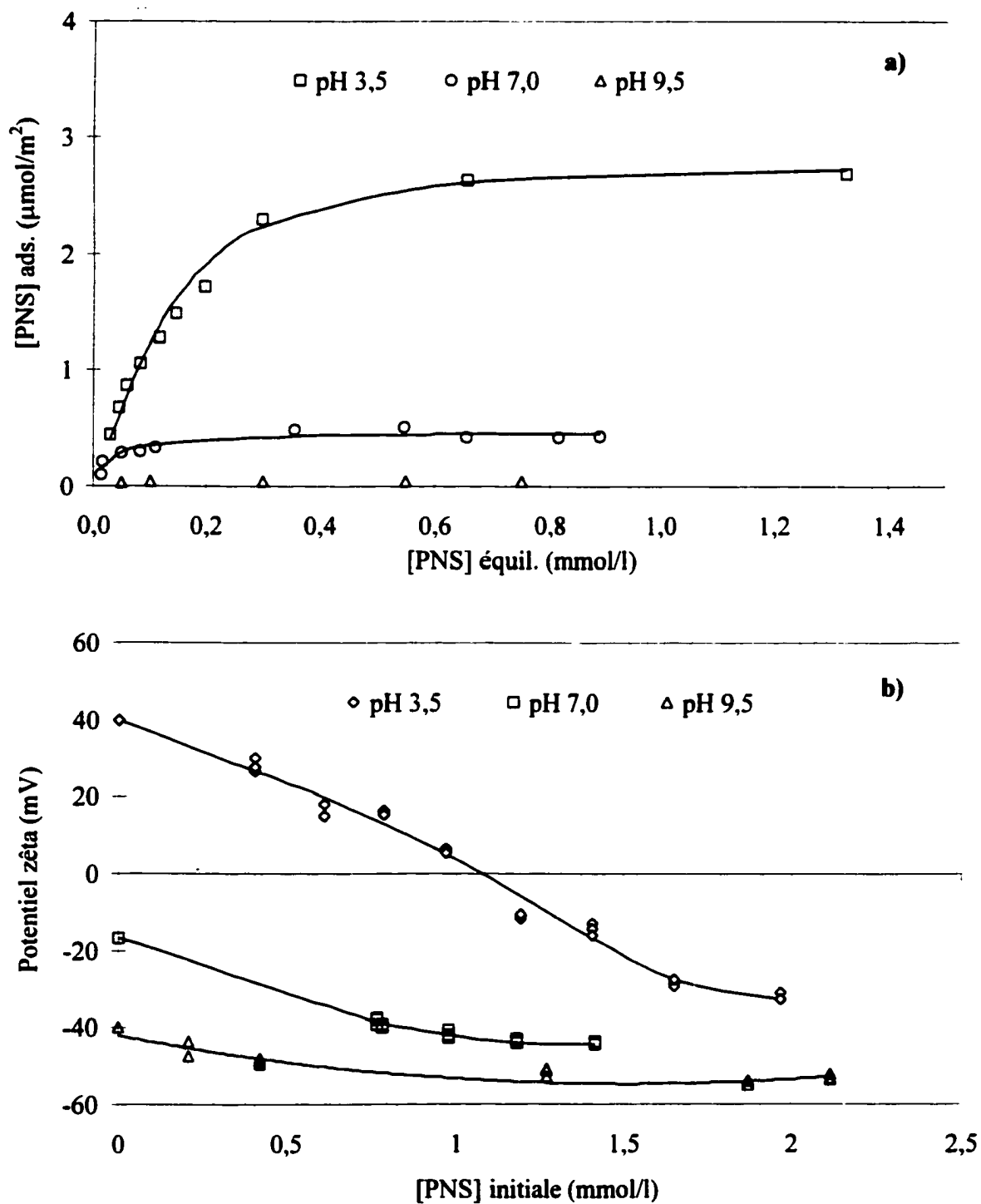


Figure 13. Influence du pH a) sur l'adsorption du PNS sur TiO_2 , et b) sur le potentiel zêta de la suspension.

de masse molaire 15 kD, le polyacrylate ester commercial et le polynaphtalènesulfonate de sodium commercial. Dans chaque cas, les mesures ont été faites à pH 3,5, 7,0 et 9,5. Ce type d'essais a déjà été réalisé par un groupe de recherche européen. Nos résultats sont comparables pour les mêmes conditions d'expérience (15, 30).

La variation du pH de la suspension a un effet semblable sur l'adsorption pour tous les polymères étudiés. L'adsorption est maximale à pH acide (pH 3,5) et pratiquement nulle à pH basique (pH 9,5). Cependant, la quantité adsorbée varie grandement d'un polymère à l'autre. Le pH modifie autant la charge de la particule, tel qu'illustré sur la figure 14, que celle portée par les groupements ionisables des polymères, tel que schématisé à la figure 15 (26). A pH 3,5, la charge du TiO_2 est positive (+40 mV) et celle des polymères légèrement négative, les interactions électrostatiques de charges de signes opposés favorisent l'adsorption. A pH 7,0, où la charge du TiO_2 est légèrement négative (-20 mV), et celle des polymères est plus négative qu'à pH 3,5, l'adsorption est réduite de beaucoup. À pH 9,5, la charge sur les particules est carrément négative (-40 mV) et les polymères sont totalement dissociés, l'adsorption est pour ainsi dire nulle.

Les quantités de polymère adsorbées par le TiO_2 varient beaucoup pour les différents polymères. Par exemple à pH 3,5, elles sont de 12-15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ dans le cas des polyacrylates simples, et de 3-4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour le PAE et le PNS. Ces différences sont principalement dues à la différence de grosseur des différentes unités monomériques. En effectuant une correction proportionnelle à la masse molaire des monomères sous forme acide (en supposant que la surface occupée soit proportionnelle à la grosseur), les différences entre les quantités adsorbées (n) sont de beaucoup atténuées, tel que montré au tableau 6. Il n'y a que la quantité de polyméthacrylate adsorbée qui soit significativement supérieure à celle des autres polymères, possiblement à cause du caractère hydrophobe du groupement méthyle.

L'effet qu'a le polymère adsorbé sur la charge des particules en suspension est bien démontré

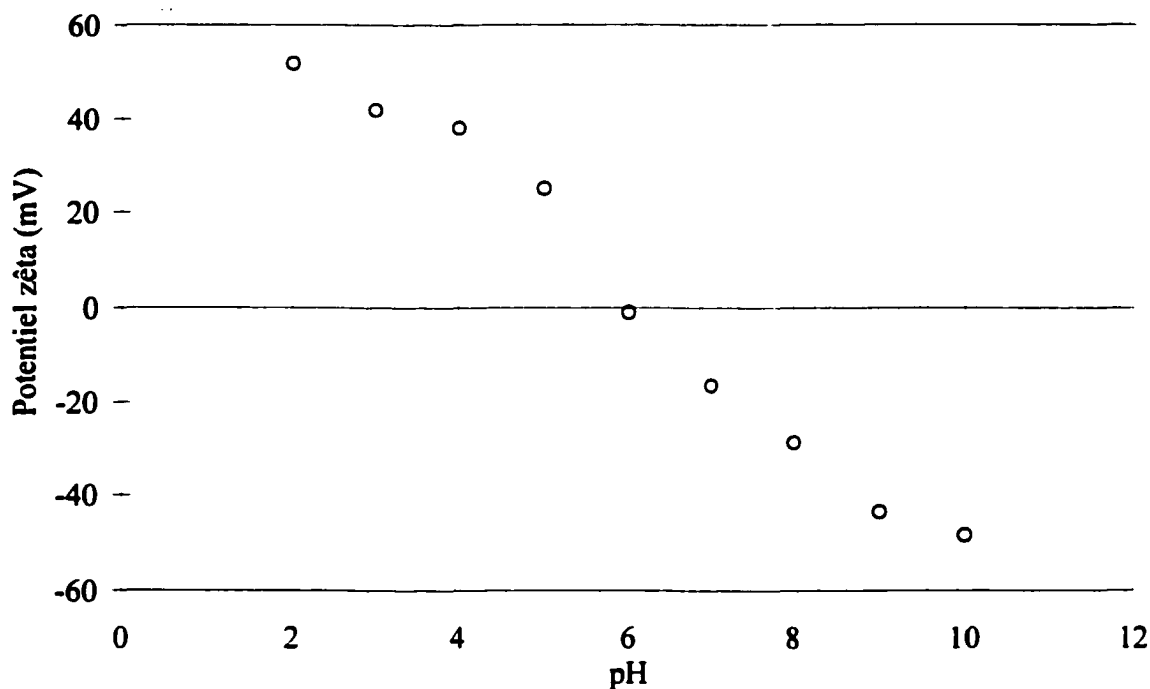


Figure 14. Variation du potentiel zêta d'une suspension de TiO_2 P25 en fonction du pH

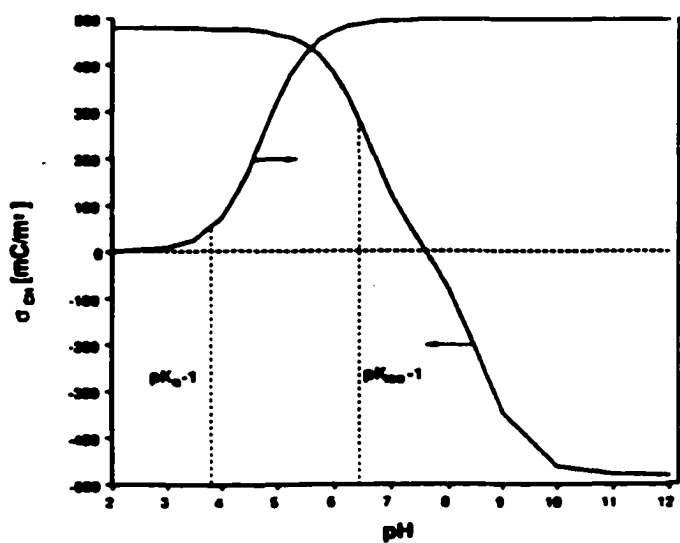


Figure 15. Représentation schématique de l'effet du pK_a de l'espèce adsorbée et du potentiel zêta de l'adsorbant sur la quantité adsorbée (26).

Tableau 6. Quantités de polymère adsorbées par le TiO₂ à pH 3,5.

	MM (g/mol)	N $\mu\text{mol/m}^2$	n/n_{pa}	$(n/n_{\text{pa}})_{\text{corr}}$
PANa 60	72	12	1	1,0
PMANa 15	86	15	1,25	1,5
PAE	228	4	0,3	1,1
PNS	220	3	0,25	0,75

par les résultats de potentiel zêta. La charge résultante est fonction de celles du polymère et de la particule au pH de travail donné. La charge des polymères est fonction à la fois de leur densité de charges et de leur degré de dissociation. Le PANa et le PMANa ont un comportement semblable à tous les pH. Ces deux polymères ont un même groupement ionisable et des densités de charges semblables. A pH 3,5, le point zéro de charge est d'environ 3 mmol/l pour le PANa et d'environ 2 mmol/l pour le PMANa. Par contre, au même pH, le potentiel zêta du PAE demeure positif, quelle que soit la quantité de polymère ajoutée. Ceci est dû au fait que la densité de charges de ce polyélectrolyte est beaucoup plus faible que celle des acrylates PA et PMA., la neutralisation des charges de surface demanderait une plus grande quantité de polymère que celle adsorbée à saturation (monocouche). Dans le cas du PNS à pH 3,5, le point zéro de charge est atteint après avoir ajouté l'équivalent de 1 mmol/l de polyélectrolyte, comparativement à 2-3 mmol/l pour les PA simples. Bien que la densité de charges du PNS soit plus faible que celle de ces polymères, et semblable à celle du PAE, son effet sur le potentiel zêta est très important parce que le groupement sulfonate est beaucoup plus acide que le groupement carboxylate, donc beaucoup plus dissocié.

3.1.2 Effet de la masse molaire

Les isothermes d'adsorption sur TiO₂ de polyacrylates de sodium de masse molaire variant de 2,1 kD à 140 kD sont présentées sur la figure 16. Ces mesures ont été faites à un pH de 3,5.

Celles réalisées à pH 9,5 sont présentées à la figure 17. Comparativement à l'effet du pH de la suspension, la variation de la masse molaire du polymère n'a pas un effet considérable sur l'adsorption. A pH 3,5, il n'y a pas de tendance régulière de la quantité adsorbée en fonction de la masse molaire. Un graphique de ces variables montrerait une courbe sinusoïdale. La quantité maximale adsorbée est pour le PA de masse molaire intermédiaire, soit 20 kD. A pH 9,5, l'adsorption est beaucoup plus faible qu'à pH 3,5, comme prévu, mais une tendance très nette est observée en fonction de la masse molaire. La quantité adsorbée est d'environ $0,5 \mu\text{mol/m}^2$ pour le PA de 2,1 kD, elle augmente jusqu'à environ $2 \mu\text{mol/m}^2$ pour le PA 10 kD, puis elle diminue à près de 0 pour les masses molaires de 60 kD et plus. Normalement, l'adsorption d'un polymère augmente avec sa masse molaire, mais d'autres phénomènes peuvent intervenir, tel son pouvoir d'échange ionique avec la surface (10).

Les potentiels zêta des suspensions de TiO_2 aux pH de 3,5 et 9,5 et contenant des polyacrylates de sodium de différentes masses molaires sont présentés à la figure 18. On observe que la masse molaire du polymère a peu d'effet sur le potentiel zêta. Par exemple, à pH 3,5, les PANa de 2,1 et 140 kD font chuter le potentiel zêta de la suspension de façon identique en fonction de la concentration. On peut noter que le PMANa a un effet comparable à celui des PANa. À pH 9,5, le potentiel zêta est déjà très négatif, et les polyacrylates le diminuent encore davantage, cependant sans relation avec la masse molaire.

3.1.3 Effet des ions calcium

En respectant le même protocole expérimental que pour les sections précédentes, nous avons étudié l'influence de la présence d'ions calcium sur l'adsorption sur TiO_2 de différents polymères à pH 9,5. Ces conditions expérimentales sont plus près de celles dans les matériaux cimentaires où la phase interstitielle est saturée en hydroxyde de calcium. Les essais ont été réalisés pour les polyacrylates 4,5 kD, 20 kD et 60 kD, le polyméthacrylate, le polyméthacrylate ester et le polynaphtalènesulfonate. Ces résultats sont présentés à la figure 19. Ils sont comparés à ceux déjà présentés pour démontrer l'effet du pH, pour 7,0 et 9,5.

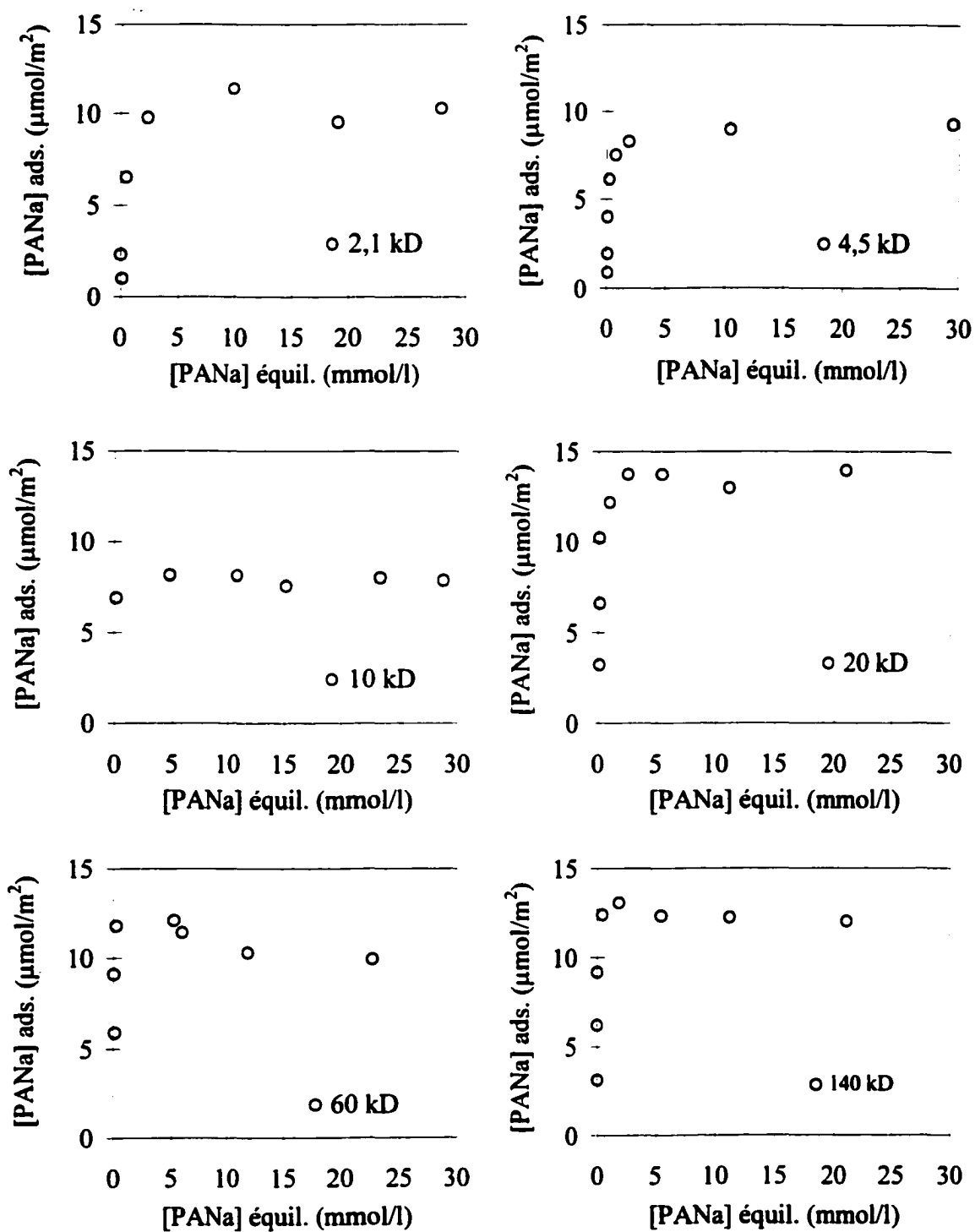


Figure 16. Isothermes d'adsorption de polyacrylates de sodium de différentes masses molaires sur TiO_2 à pH 3,5.

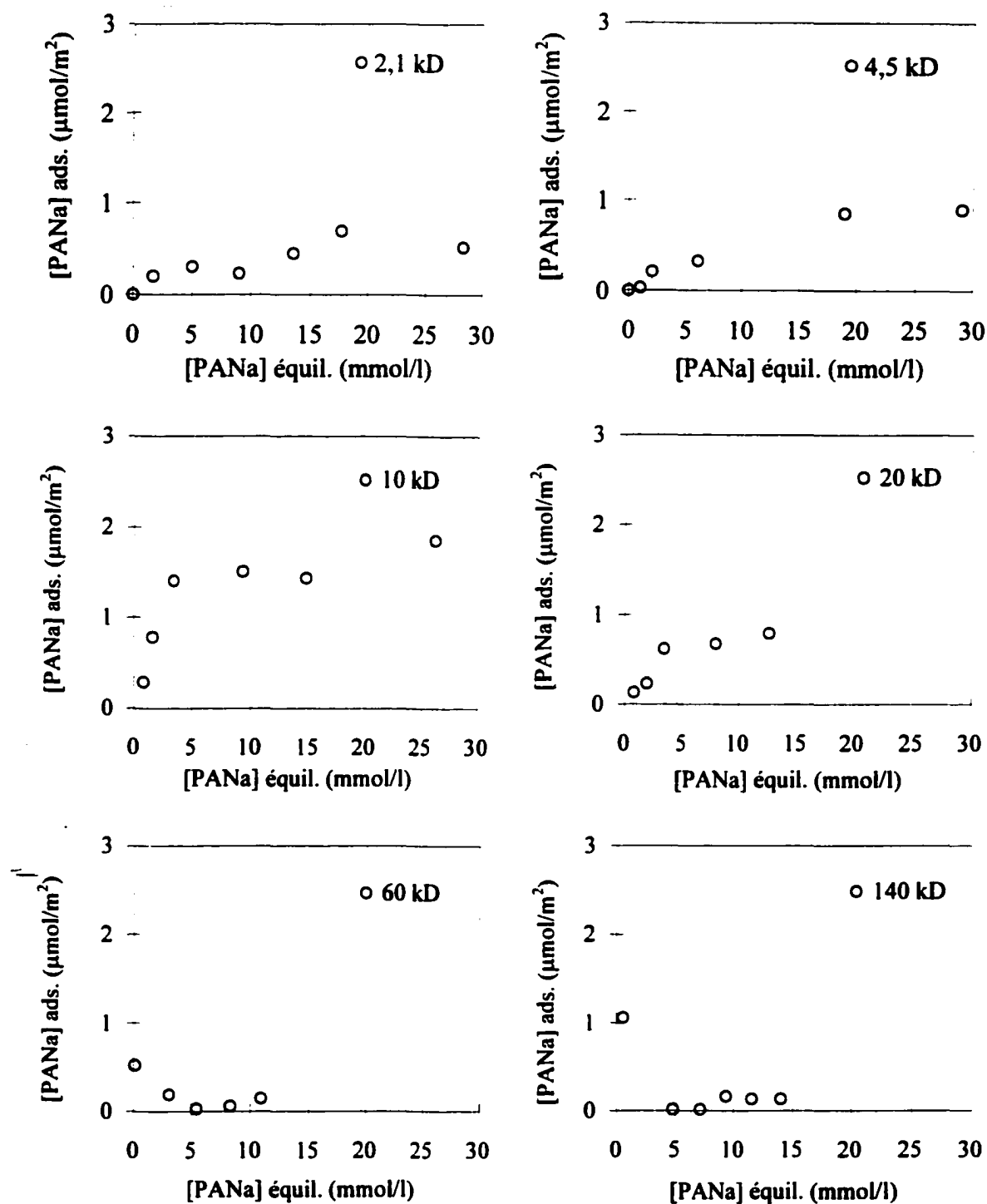


Figure 17. Isothermes d'adsorption de polyacrylates de sodium de différentes masses molaires sur TiO_2 à pH 9,5.

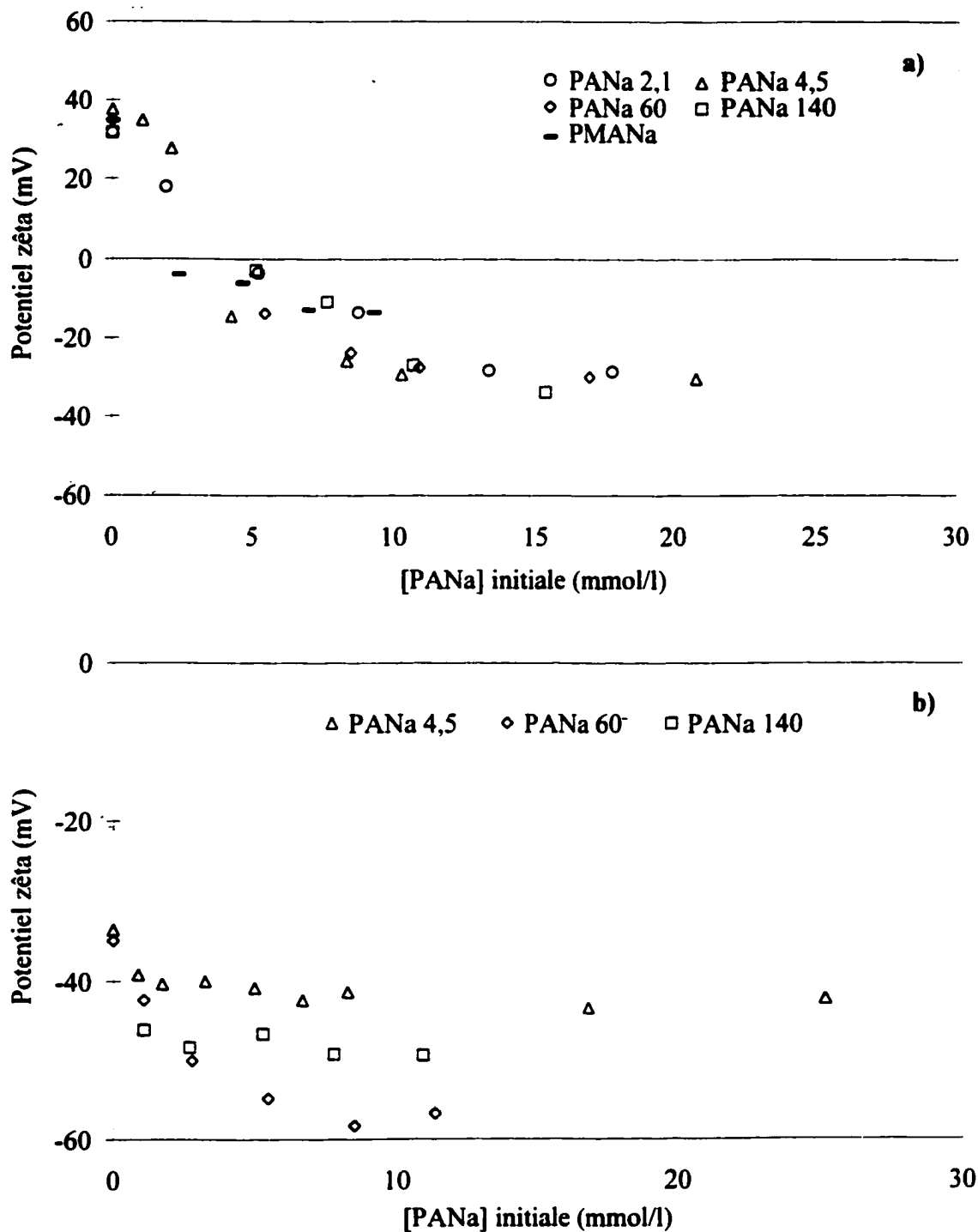


Figure 18. Influence de la masse molaire du polyacrylate de sodium sur le potentiel zêta des suspensions de TiO_2 , a) à pH 3,5 et b) à pH 9,5.

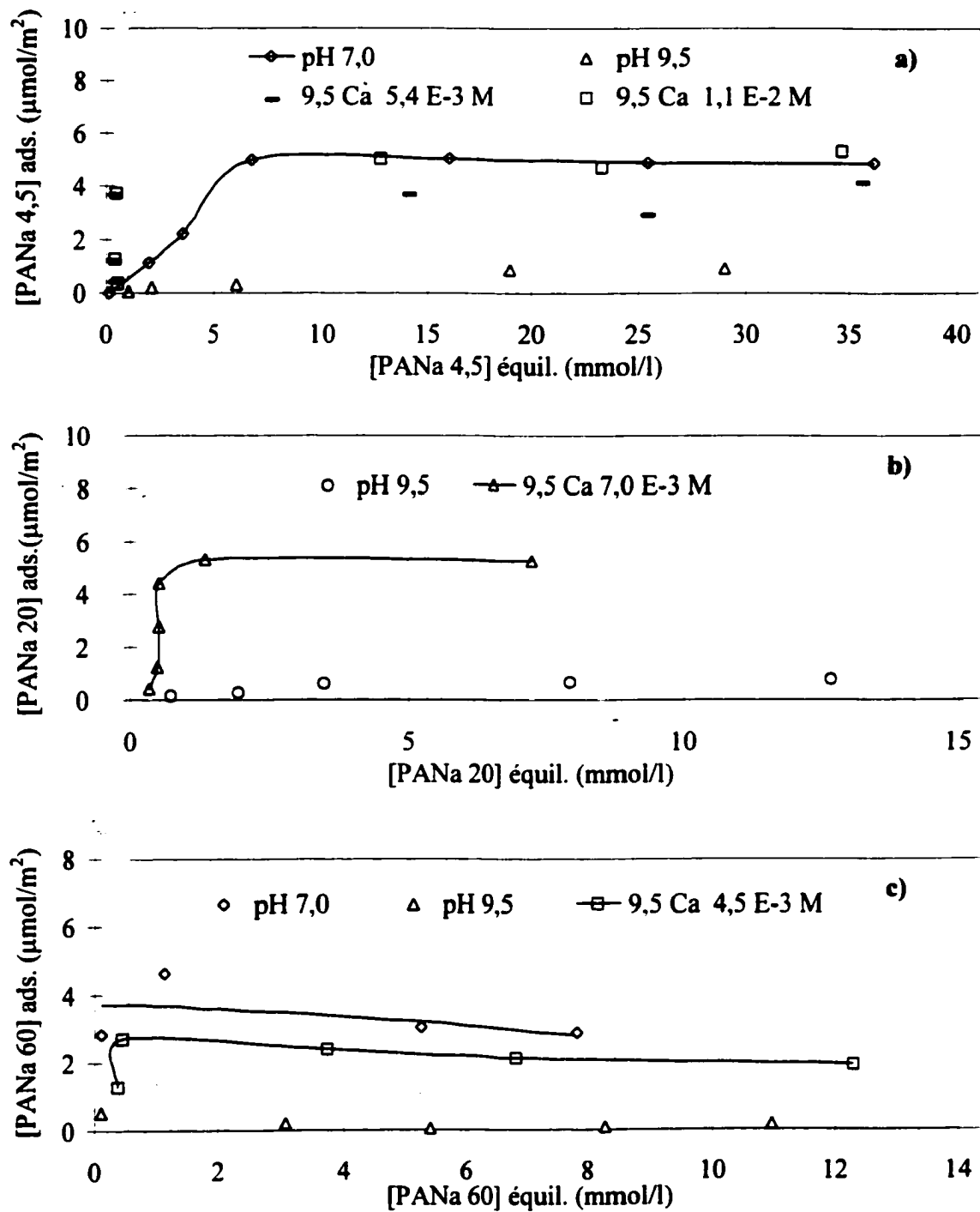


Figure 19. Influence des ions calcium sur l'adsorption du a) PANa 4,5 kD, b) PANa 20 kD, c) PANa 60 kD, d) PMANa 15 kD, e) PAE, f) PNS sur TiO_2 à pH 9,5

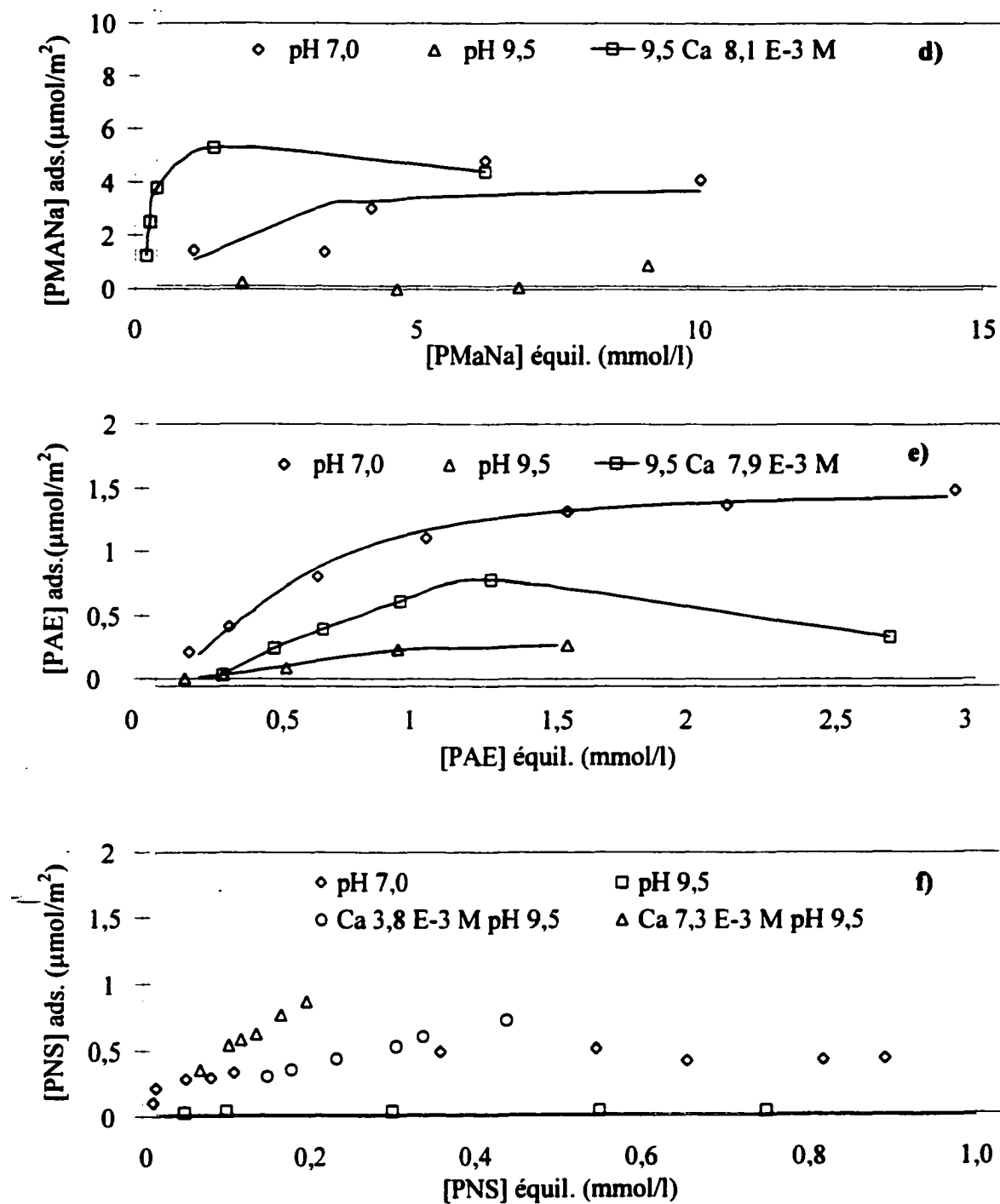


Figure 19. (suite)

Les résultats montrent qu'en présence d'ions calcium, l'adsorption est augmentée de façon très importante pour tous les polymères étudiés. Les quantités adsorbées dans ces conditions sont comparables à celles mesurées à pH 7 sans ajout d'ions calcium, mais elles demeurent bien inférieures à celles déterminées à pH 3,5. Dans des études antérieures (2), l'augmentation de l'adsorption de polyélectrolytes anioniques sur des surfaces chargées négativement en présence d'ions calcium a été interprétée par un effet de pontage, par l'ion Ca^{++} , entre la charge négative de la surface et celle du polymère, tel qu'illustré à la figure 20.

Les potentiels zêta des suspensions ayant servi à tracer les isothermes d'adsorption du PANa 60 kD, du PMANa et du PAE sont présentés à la figure 21. On note qu'en absence de polymère, les ions calcium ont pour effet de rendre moins négatif le potentiel zêta de la suspension. Celui-ci passe de -40 mV à environ -25 mV pour une suspension à pH 9,5 et pour la même suspension contenant une concentration de 8 mM en ions calcium. Cette variation du potentiel zêta peut être provoquée soit par la compression de la double couche par l'ion doublement chargée, soit par adsorption directe de l'ion Ca^{+2} sur la surface. Il est intéressant de noter que, tout comme les quantités adsorbées, les potentiels zêta à pH 9,5 en présence d'ions calcium sont très semblables à ceux obtenus à pH 7,0.

Dans le cas du PA 4,5 kD, nous avons fait les mesures à deux concentrations de calcium, soit 5,4 et 11 mmol/l (résultats non montrés). On note que l'adsorption augmente avec la concentration d'ions Ca^{++} , bien que la majeure partie de cette augmentation se produise à la concentration en ions calcium la plus faible. La présence du calcium a pour effet d'augmenter la force ionique du milieu, ce qui compresse la double couche et favorise l'adsorption. Dans le cas des polyacrylates, il y a aussi une interaction spécifique qui entre en jeu. En effet, ces polymères sont reconnus pour être de bons complexants pour les ions calcium, ils sont d'ailleurs utilisés à cet effet dans plusieurs produits d'usage courant pour l'entretien

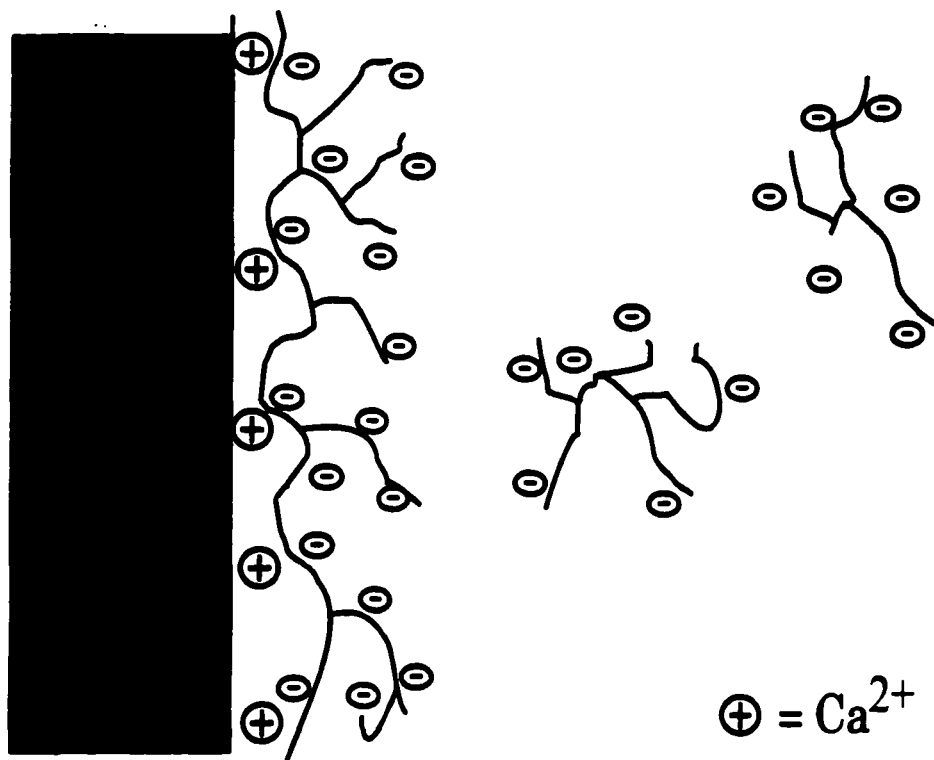


Figure 20. Pontage par les ions calcium (2)

domestique. Cette complexation a pour effet de diminuer la charge effective du polyélectrolyte, ce qui diminue ses répulsions avec la surface, favorisant ainsi l'adsorption. Les complexes du calcium avec les PA de faible masse molaire (i.e. 4,5 et 20 kD) sont solubles; par contre, ceux avec les PA de masse molaire plus élevée sont moins solubles. Dans le cas du PAE, cet effet de complexation ne joue aucun rôle parce que les groupements carboxylates ne sont pas voisins, mais séparés par des fonctions ester. L'adsorption de ce polyélectrolyte est donc diminuée par rapport à celle des polyacrylates normaux.

3.2 Isothermes sur le ciment

Puisque cette étude porte sur des polyélectrolytes utilisés comme dispersants dans les matériaux cimentaires et vise une meilleure compréhension de leur mode d'action, il est

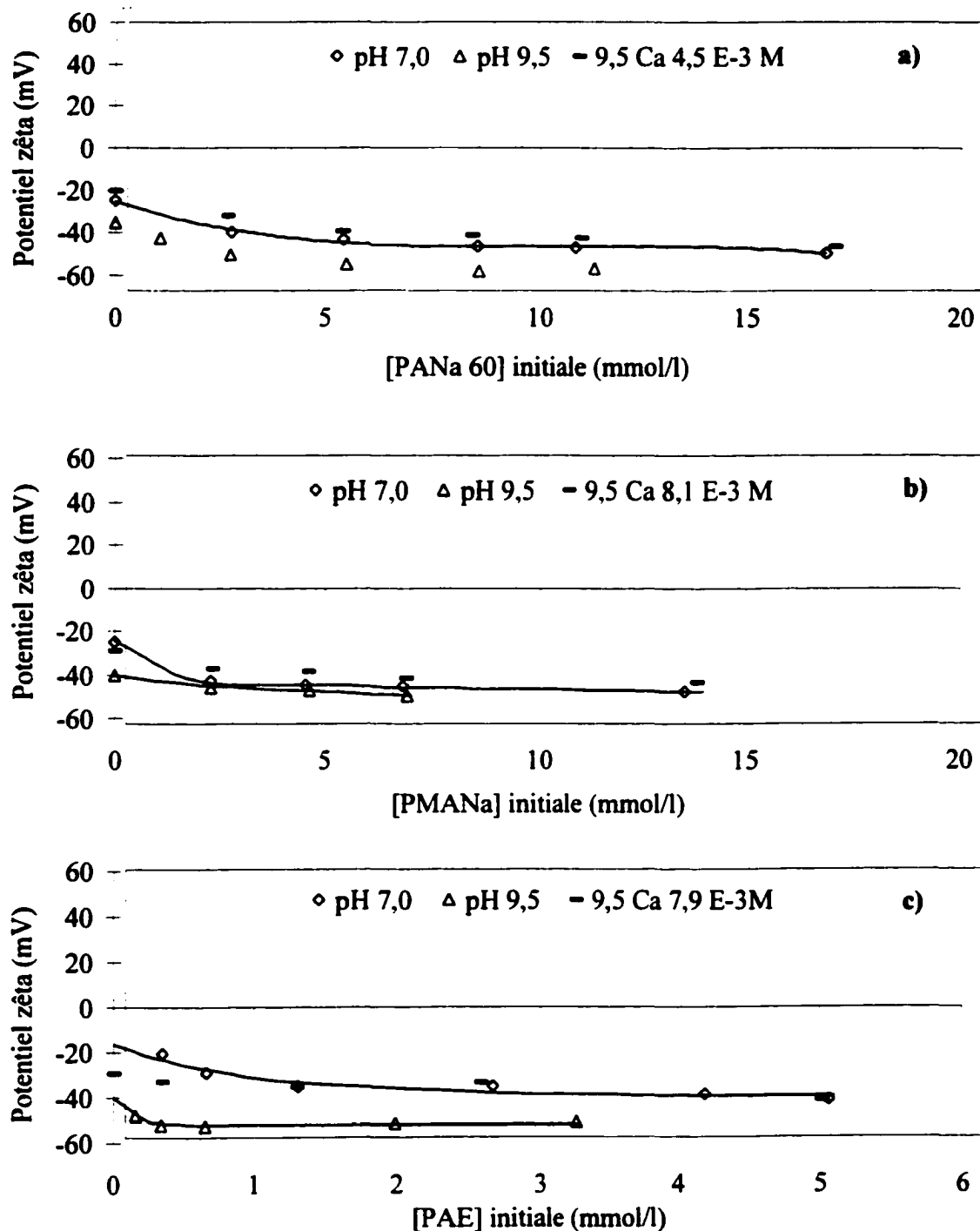


Figure 21. Potentiel zêta des suspensions de TiO_2 , en présence d'ions calcium. a) PANa60; b) PMANa; c) PAE.

intéressant de vérifier l'adsorption des différents polymères sur le ciment, surtout parce que ce dernier n'est pas un matériau inerte. Ces mesures peuvent nous apporter des informations supplémentaires, soit en liaison avec les isothermes sur matériaux inertes ou en rapport avec les essais de dispersion de pâtes de ciment.

Le ciment utilisé était un Lafarge type 10 et le rapport eau/ciment, gardé constant pour toutes les mesures, était de 0,5. Le temps d'agitation était d'environ trente minutes, pour que le milieu reste relativement stable malgré l'hydratation. Les résultats de ces essais sont présentés à la figure 22, et les données extraites des isothermes, soit la quantité adsorbée à la monocouche (N_m) et la constante d'affinité (k), sont présentées au tableau 7. Il faut souligner que pour les résultats d'adsorption exprimés par mètre carré, c'est la valeur de surface spécifique du ciment sec qui est utilisée, et non pas celle après trente minutes d'hydratation. Cette dernière valeur serait un peu plus élevée, mais elle est difficile à déterminer. Il faudra donc s'abstenir de comparer trop en détail les quantités adsorbées sur TiO_2 , un matériau non réactif, avec celles sur ciment.

Ces données sont très intéressantes. Elles montrent que l'adsorption des PA et PMA est augmentée de façon considérable sur le ciment par rapport au TiO_2 en milieu alcalin contenant des ions calcium. La solution interstitielle d'une pâte de ciment est très alcaline, très riche en ions calcium, et de force ionique très élevée, ce qui explique cette augmentation d'adsorption, de même que la précipitation du PA 20 kD qui était soluble dans les conditions de mesure avec TiO_2 . On note que le PAE est beaucoup moins absorbée sur le ciment que tous les autres polymères. Pour le PNS, si les résultats sont exprimés en gramme plutôt qu'en mole, la quantité adsorbée est comparable à celle d'un acrylate. Par contre, dans le cas du PAE, cette valeur demeure inférieure.

Les constantes d'affinité (k) présentées au tableau 7 sont entachées d'une grande erreur; par contre, leur valeur relative nous renseigne sur l'interaction des polymères avec la surface du

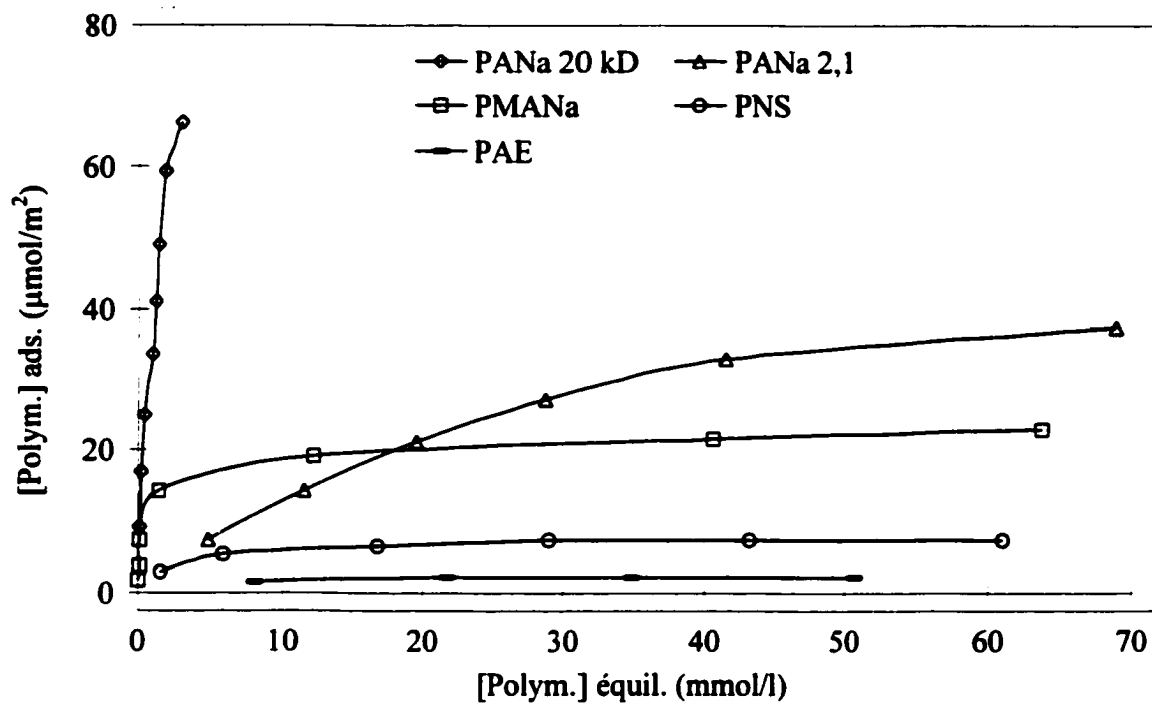


Figure 22. Isothermes d'adsorption sur le ciment (E/C=0,5).

Tableau 7. Paramètres d'adsorption sur le ciment.

Polymère	N_m $\mu\text{mol/g}$	N_m $\mu\text{mol/m}^2$	k
PANa 20 kD	251	98	0,2
PANa 2,1 kD	142	55	0,005
PMANa	59	23	0,07
PNS	18	7,0	0,01
PAE	13	5,0	0,001

ciment. Par exemple, on note une forte dépendance de l'affinité des acrylates en fonction de leur nature et de leur masse molaire. Également, on note la forte affinité du PNS pour le ciment, comparativement au PAE.

3.3 Rhéologie de suspensions concentrées

L'effet fluidifiant des différents polymères a été déterminé au moyen de l'essai mini-slump. Nous avons étudié la rhéologie de pâtes de ciment et de suspensions concentrées de TiO_2 . Les polymères d'acrylate simples de différentes masses molaires ont été comparés entre eux, au polyméthacrylate et aux deux polymères utilisés comme superplastifiants dans le béton, soit le PAE et le PNS.

3.3.1 Essais sur coulis de ciment

Le ciment (Lafarge T-10) utilisé pour ces essais provient de deux lots ayant de légères différences, mais celles-ci ne changent en rien l'efficacité d'un polymère par rapport à un autre. Le rapport eau/ciment a été fixé à 0,35. Pour fins de comparaisons, des mesures d'affaissement sans adjuvant ont été réalisées à rapports E/C de 0,5 et de 0,4. Ces résultats sont présentés à la 23. On observe l'influence majeure du rapport E/C sur la fluidité de la pâte de ciment. A E/C de 0,35, la pâte était trop rigide pour avoir un affaissement.

L'influence de la masse molaire des polyacrylates sur la fluidité d'un coulis de ciment est illustrée à la 24. Ces mesures ont été faites à une concentration de polymère de 0,6%. Les masses molaires des PA étudiés étaient de 2,1kD, 6 kD, 10 kD et 20 kD. On observe que les PA de masse molaire élevée ne confèrent aucune fluidité au mélange, probablement parce qu'ils ne sont pas assez solubles dans un milieu aussi riche en ions calcium. Dans le cas des deux PA de faible masse molaire, on observe une bonne fluidité après un temps de contact de 10 minutes, et c'est le polymère dont la masse molaire est la moins élevée qui donne la meilleure fluidité. Cependant, après 30 minutes, aucun PA n'est efficace pour fluidifier le coulis de ciment.

L'influence de la nature du polyélectrolyte sur la fluidité d'un coulis de ciment est illustrée à

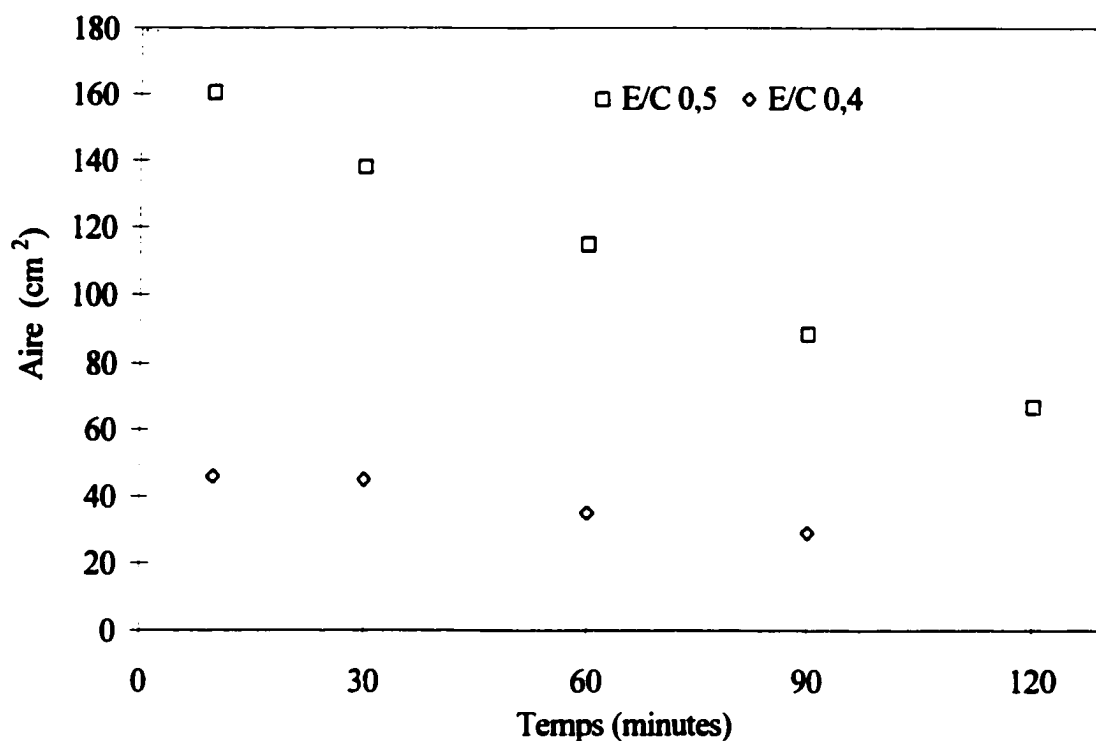


Figure 23. Influence du rapport E/C sur l'aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment ne contenant aucun polymère.

la figure 25, où le PMA est comparé au PAE et au PNS. On observe que, contrairement aux polyacrylates, le polyméthacrylate a un effet fluidifiant qui se maintient en fonction du temps, même si la fluidité est plus faible que pour le PAE ou pour le PNS. Dans le cas de ces deux produits, la fluidité du coulis est élevée et varie peu en fonction du temps. Il faut noter qu'à fluidité équivalente, la concentration en PAE est inférieure à celle du PNS par un facteur trois.

Une comparaison des résultats d'adsorption des fluidifiants par le ciment avec ceux de la fluidité des coulis de ciment semble montrer que moins le fluidifiant est adsorbé, plus la fluidité est élevée. Cette observation rejoint celle faite par plusieurs auteurs (27, 32, 33) lors d'études portant sur l'adsorption du PNS sur des coulis de ciment.

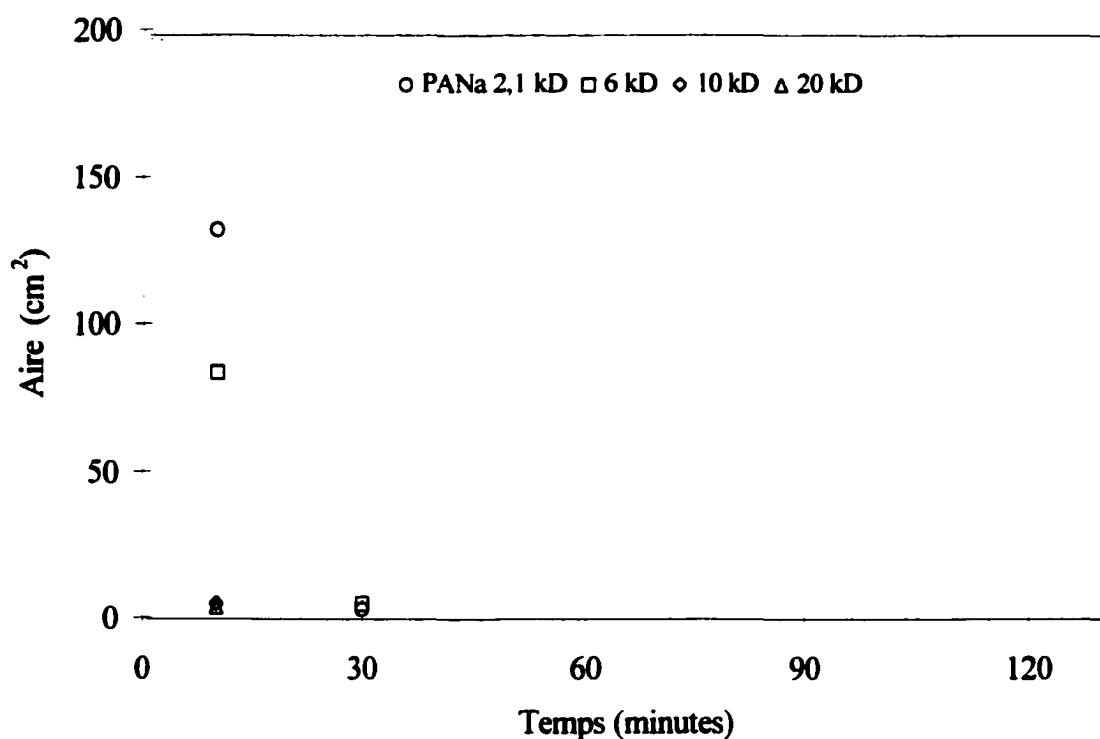


Figure 24. Influence de la masse molaire du PANA sur l'aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment. E/C= 0,35; [PA]=0,6%

Pour le PMA, nous avons mesuré l'aire d'étalement de coulis de ciment en fonction de la concentration en polymère. Les résultats de fluidité après un temps de 10 minutes sont présentés à la figure 26. On observe que la fluidité des coulis augmente avec la concentration en PMA jusqu'à l'obtention d'un effet de saturation à environ 1% de PMA. Au delà de cette concentration, l'addition de fluidifiant n'a plus d'effet sur l'aire d'étalement. Dans le cas du PNS et du PAE, ces points de saturation sont respectivement de 0,6% et 0,3%.

D'autres études de mini-slump ont été effectuées avec des mélanges de dispersants, afin de vérifier s'il peut y avoir des effets synergiques ou antagonistes entre ceux-ci. Les résultats pour les mélanges PAE-PMANa sont présentés à la figure 27. On observe que l'affaissement d'un coulis contenant 0,2 % de PAE chute à une valeur pratiquement nulle après l'addition de 0,3 % de PMANa. De même, l'affaissement d'un coulis contenant 0,2 % de PAE et 0,6 %

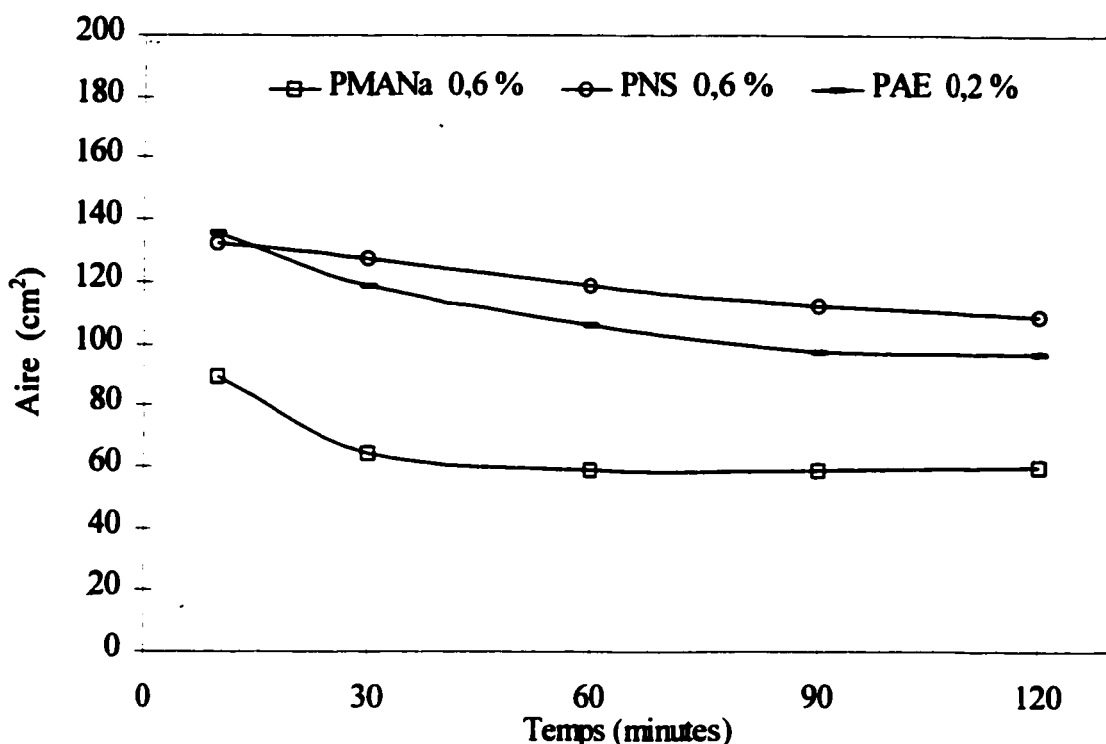


Figure 25. Influence de la nature du polyélectrolyte sur l'aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment. E/C=0,35.

de PMANa est comparable à celui du coulis contenant du PMANa seulement. Cette perte d'efficacité du PAE en présence du PMANa peut être provoquée par l'adsorption préférentielle du PMANa à la surface des grains de ciment, ce qui empêche l'action du PAE. La connaissance de cet effet antagoniste peut permettre de mieux optimiser les méthodes de synthèse industrielle des polyméthacrylates estérifiés (PAE). Ceux-ci sont produits par copolymérisation de monomères non-estérifiés et estérifiés; puisque la polymérisation des monomères non-estérifiés est beaucoup plus favorisée, à cause de l'absence d'effet stérique, il faut trouver les conditions pour éviter la formation en quantité significative de polyméthacrylate non-estérifié, de façon à ne pas diminuer les performances du produit final.

Les résultats d'affaissement obtenus pour les mélanges PNS/PMANa sont présentés à la figure 28. On observe que l'addition de 0,3 % de PMANa au PNS ne modifie pas de façon

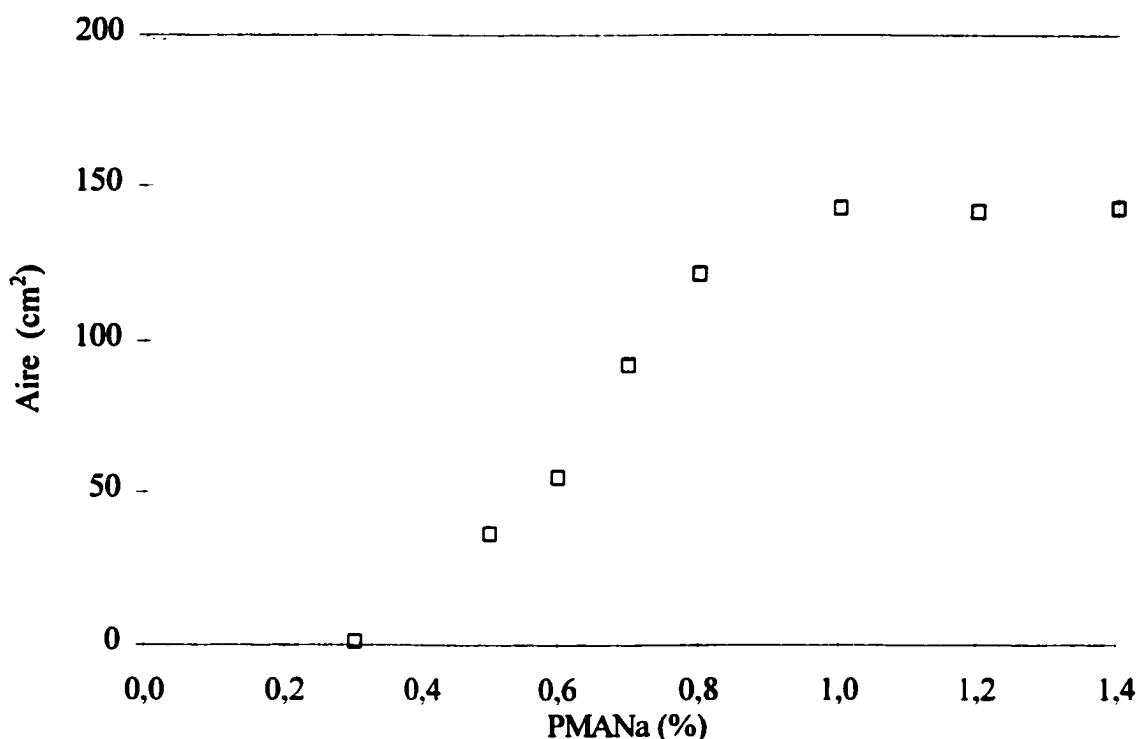


Figure 26. Effet de la concentration en PMANa 15 kD sur l'aire d'étalement à 10 minutes d'un coulis de ciment de E/C=0,35.

significative la rhéologie initiale, mais améliore de façon notable la fluidité aux temps plus longs, en empêchant la perte d'affaissement observée avec le coulis contenant uniquement du PNS. D'autres résultats obtenus pour les mélanges PMANa/PANa montrent qu'il y a un effet synergique entre ces produits. En effet, à la figure 29, on observe que l'addition de 0,4 % de PANa 2,1 kD au coulis contenant 0,6 % de PMANa a pour effet de doubler l'affaissement, et ce, même si le PANa n'a lui-même aucun effet fluidifiant à long terme.

Le PAE est un polyméthacrylate sur lequel des groupements carboxylates sont estérifiés par des chaînes de polyoxyéthylène. Nous avons vérifié si l'addition de polyoxyéthylène au PA et au PMA, sans estérification, modifierait leurs propriétés dispersantes. Ces résultats sont présentés aux figures 30 et 31. On n'observe aucune différence significative provoquée par la présence des chaînes de polyoxyéthylène en solution.

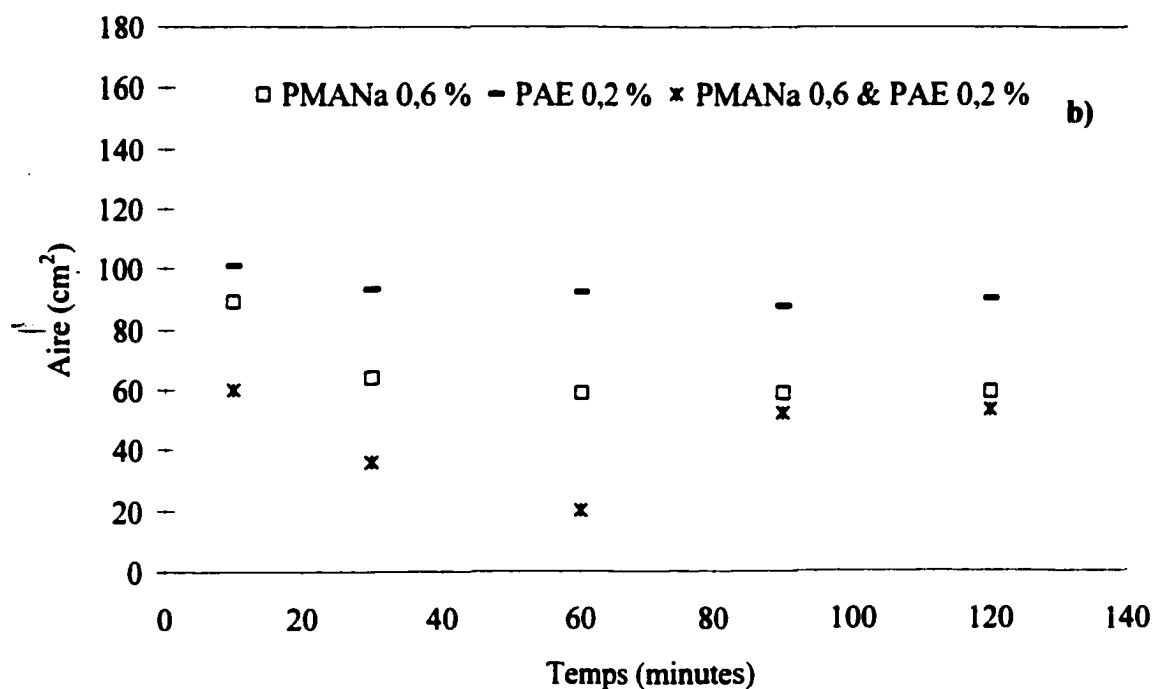
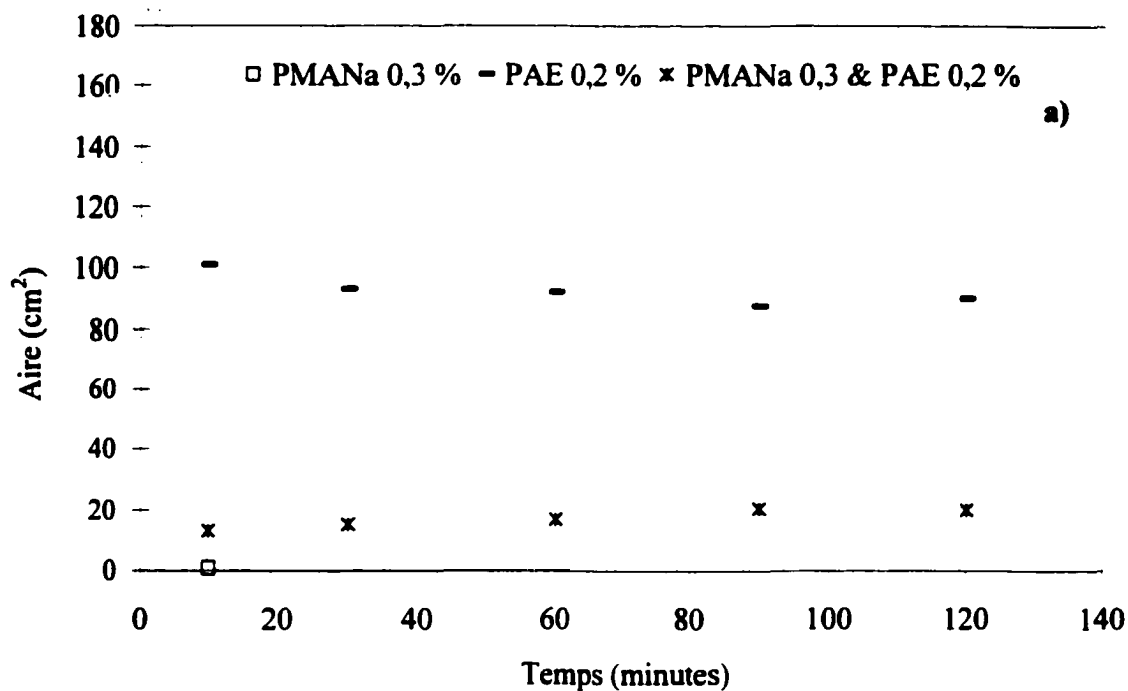


Figure 27. Influence du PMANa seul et avec du PAE sur la fluidité d'un coulis de ciment : aire d'étalement en fonction du temps a) PMANa 0,3 % b) PMANa 0,6%

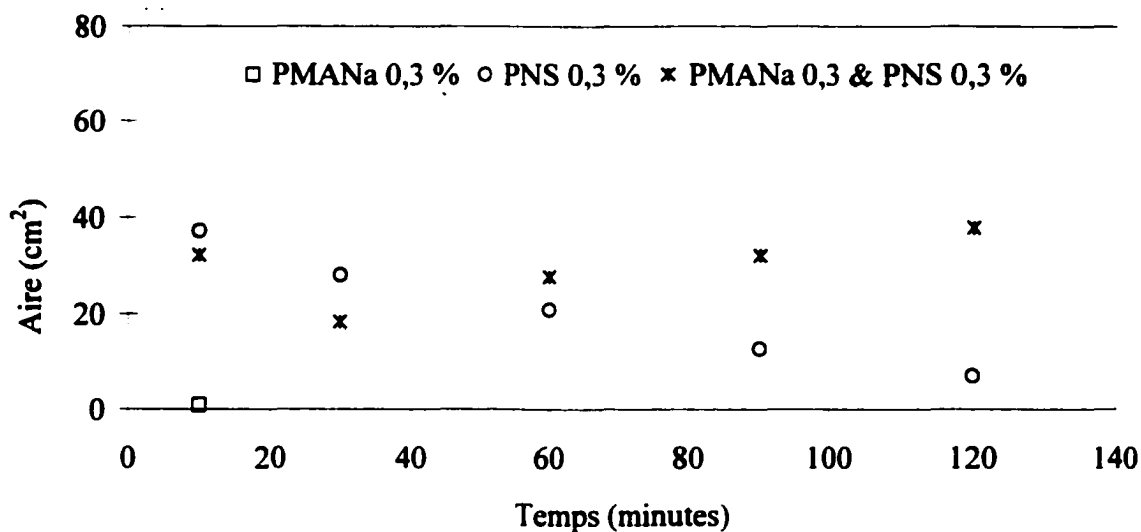


Figure 28. Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, E/C 0.35, contenant un mélange de 0,3 % de PNS et 0,6 % de PMANa.

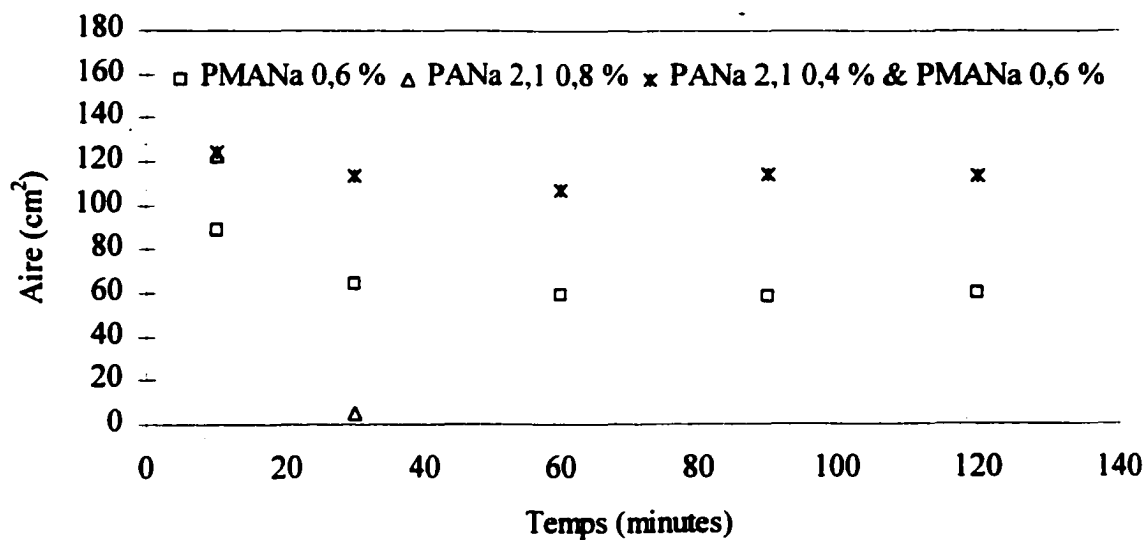


Figure 29. Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, E/C 0.35, contenant un mélange de 0,3 % de PNS et 0,3 % de PMANa.

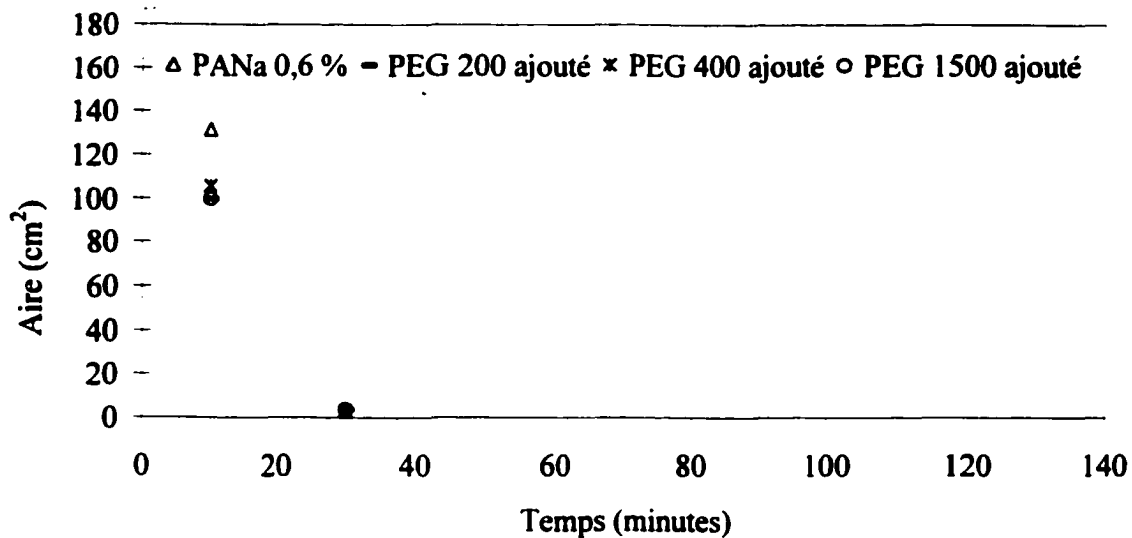


Figure 30. Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, E/C 0.35, contenant un mélange de PANa 2,1 kD avec PEG de différentes masses molaires.

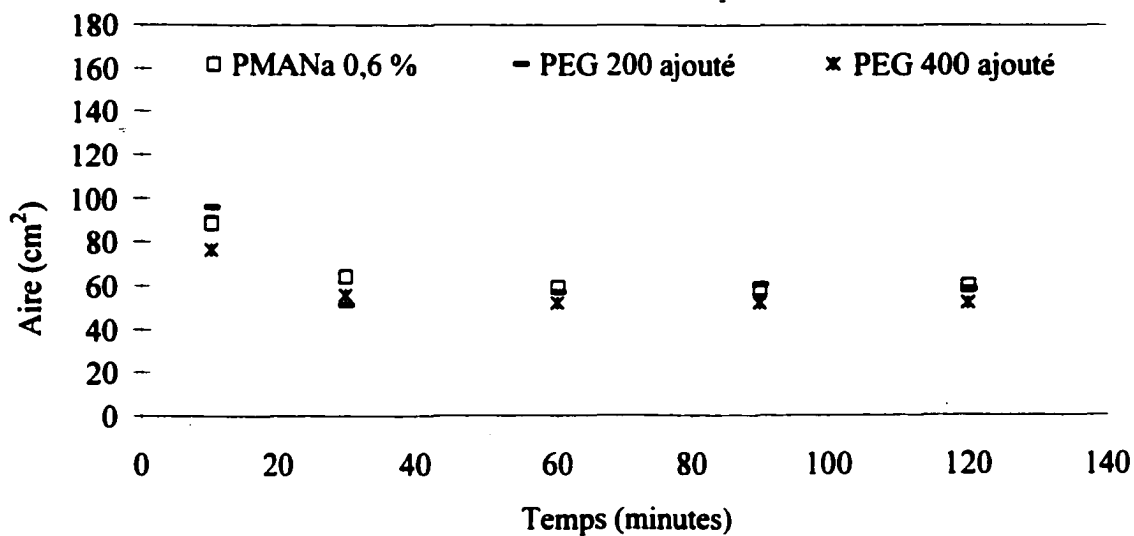


Figure 31. Aire d'étalement en fonction du temps d'un coulis de ciment, E/C 0.35, contenant un mélange de PMANa avec PEG de différentes masses molaires.

3.3.2 Essais sur suspensions concentrées de TiO_2

La même méthode utilisée pour déterminer la fluidité des coulis de ciment a été utilisée pour étudier la fluidité des suspensions concentrées de TiO_2 en présence des différents polymères à l'étude. Il faut noter que la surface spécifique du TiO_2 étant beaucoup plus élevée que celle du ciment (43 vs 2,6 m^2/g), la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'un coulis fluide est beaucoup plus élevée pour le TiO_2 que pour le ciment, soit un rapport eau/solide (E/S) de 4-5 pour le TiO_2 comparativement à 0,4-0,5 dans le cas du ciment. Malgré cette différence, l'effet relatif des différents polyélectrolytes devrait demeurer significatif.

Les résultats de l'aire d'étalement des suspensions de TiO_2 en fonction du pH sont présentés à la figure 32. On observe, comme prévu, un minimum de fluidité autour du point zéro de charge, soit à pH d'environ 6,5, parce que l'absence de charge sur les particules favorise leur floculation. La fluidité aux pH inférieurs au point zéro de charge semble peu sensible au rapport E/S alors qu'aux pH plus élevés, le comportement normal est observé, c'est à dire que la fluidité des coulis de rapport E/S plus élevé est plus grande. Il faut noter un phénomène particulier qui n'apparaît pas sur cette figure. Dans l'eau pure, le pH de la suspension est d'environ 4, et le mélange est fluide; par exemple, l'aire d'étalement est de 60 cm^2 pour le rapport E/S=4. Dès que du NaOH est ajouté pour augmenter le pH, on observe une perte importante de fluidité provoquée à la fois par l'augmentation de la force ionique du milieu et la neutralisation des charges sur la surface, deux phénomènes qui favorisent l'agrégation.

Les résultats de fluidité des suspensions de TiO_2 , préparées dans l'eau pure en présence des différents polyélectrolytes à l'étude, sont présentés à la figure 33. Comme dans le cas précédent, l'ajout des premières quantités de polymère fait chuter l'aire d'étalement d'une valeur d'environ 60 cm^2 à une valeur pratiquement nulle. Dans ce cas ci, cependant, une grande fluidité peut être recouvrée par l'ajout additionnel de polyélectrolyte. Cette chute de

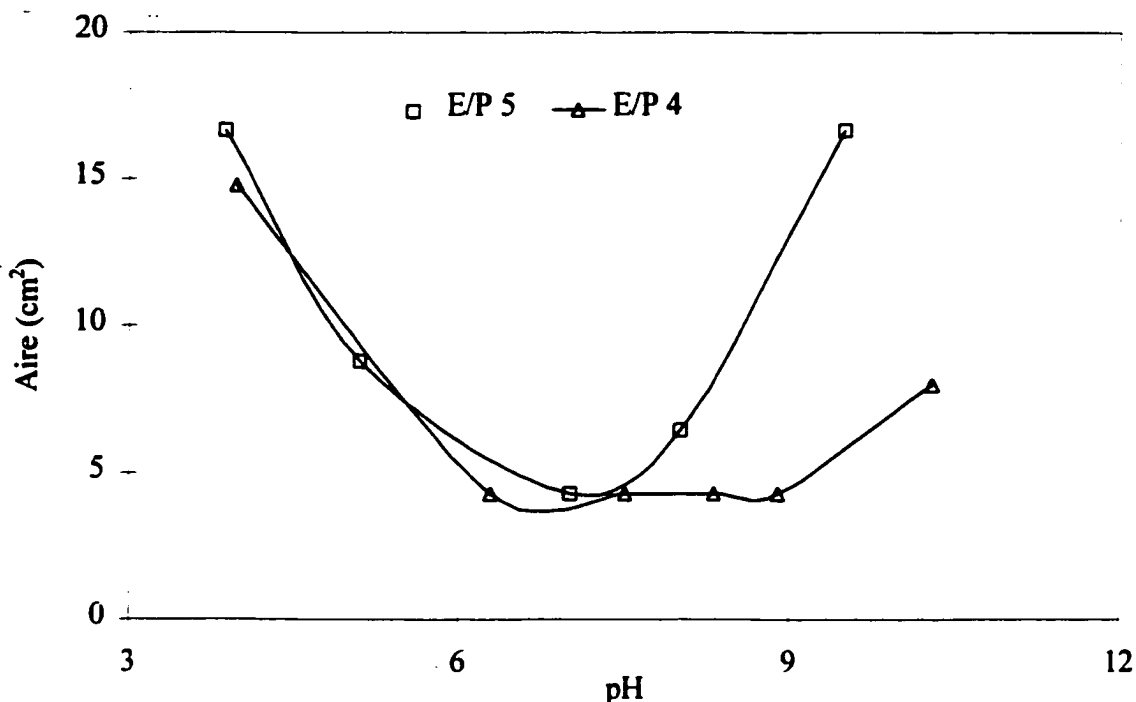


Figure 32. Influence du pH sur l'aire d'étalement de suspensions concentrées de TiO_2 aux rapports E/S de 0,4 et 0,5.

fluidité provoquée par l'addition de produits en principe « fluidifiant » est tout à fait étonnante et montre l'importance des charges de surface dans les phénomènes de fluidification. En effet, dans l'eau pure, le dioxyde de titane porte une charge positive car le pH de la suspension est de 4. Les premières quantités de polyélectrolyte ajoutées ont pour effet de neutraliser ces charges et de faire ainsi flocculer la suspension. Par la suite, le polyélectrolyte ajouté s'adsorbe en surface et confère une charge nette négative aux particules, ce qui a pour effet de les redisperser.

L'effet de la nature du polyélectrolyte sur le recouvrement de fluidité de la suspension est tout à fait intéressant. En fait, des produits qui étaient très efficaces pour fluidifier les pâtes de ciment, tel le PAE et le PNS, s'avèrent peu efficaces pour les suspensions de TiO_2 . Par

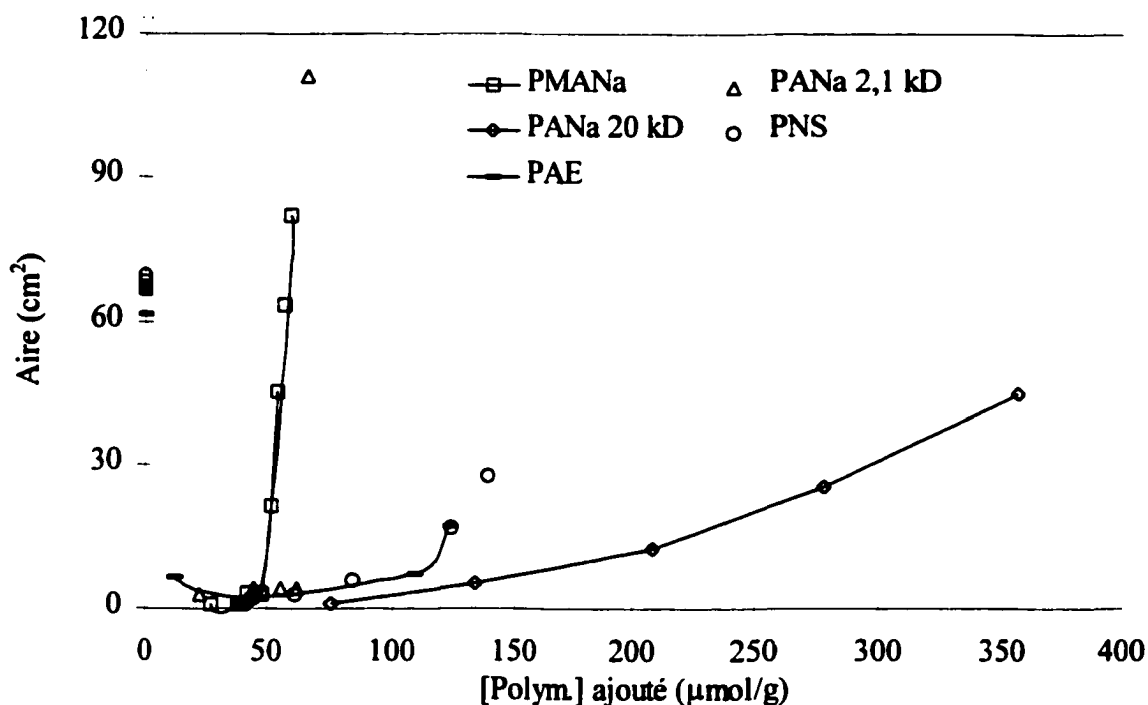


Figure 33. Influence de la nature du polyélectrolyte sur l'aire d'étalement de suspensions concentrées de TiO_2 dans l'eau à $E/S=4$.

contre, des produits qui s'avéraient moins efficaces pour le ciment, tel le PA 2,1 kD et le PMA, sont les plus efficaces pour fluidifier les suspensions de TiO_2 .

Dans le cas du ciment, le PANa 2,1 kD conférait la meilleure fluidité initiale à la pâte, mais cette fluidité était rapidement perdue à cause de la grande réactivité du système. Dans le cas du TiO_2 , c'est également le PANa 2,1 kD qui donne la plus grande fluidité à la pâte; mais cette fluidité est conservée dans le temps car le TiO_2 est un système inerte. Dans les systèmes ou il y a absence d'ions calcium, l'efficacité dépend de la densité de charge sur le polymère. Par contre, dans les systèmes où des ions de calcium sont présents en forte concentration, l'efficacité est inversement proportionnelle au pouvoir complexant du polymère.

On peut noter la grande différence de pouvoir fluidifiant entre les PANa 2,1 et 20 kD. Ce dernier dispersant est très peu efficace comparativement au premier. Étant donné que les quantités adsorbées et les potentiels zêta de ces deux produits sur TiO_2 sont semblables, cette grande différence d'efficacité peut être due à un effet de pontage interparticule par le polymère de masse molaire plus élevée.

Les résultats pour le PAE et le PNS présentés à la figure 32 montrent que ces deux dispersants ont un effet comparable sur la fluidité de la pâte de TiO_2 : les deux provoquent une perte importante d'affaissement aux faibles concentrations, due à la neutralisation des charges de surface, puis à une augmentation graduelle de fluidité à plus haute concentration. Ces résultats semblent indiquer que les mécanismes d'action des deux produits sont semblables, bien que certains auteurs (27) affirment que le mode d'action du PNS est surtout de créer des répulsions électrostatiques, alors que celui du PAE est surtout de créer des répulsions stériques. La contribution « électrostatique » du PAE est probablement sous-estimée et sa contribution « stérique » surestimée, car si cette dernière était très importante, la perte d'affaissement initiale ne devrait pas être observée, ou, du moins, elle devrait être inférieure à celle avec PNS.

CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail était d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de fluidification des suspensions concentrées de ciment par les polyélectrolytes. Comme stratégie d'étude, nous avons fait la comparaison entre la fluidification d'un matériau inerte, le dioxyde de titane, et le ciment, un matériau complexe et réactif. Nous avons aussi comparé sur ces matériaux, des polymères réputés bons fluidifiants pour le béton avec des polymères n'étant pas reconnus pour leurs propriétés fluidifiantes dans ces systèmes.

Sur le dioxyde de titane, il y a une forte dépendance de l'adsorption en fonction du pH. Lorsque la surface est chargée négativement, aux pH basiques, l'adsorption est pratiquement nulle, alors que lorsque la surface est chargée positivement, à pH acide, l'adsorption est très importante. A faible pH, le potentiel zêta est fonction de la quantité de polyélectrolyte adsorbée et de la densité de charge de ce dernier, alors qu'à pH élevé, la charge sur la surface étant déjà négative, la présence de polymère anionique a beaucoup moins d'effet. La nature du polyélectrolyte et sa masse molaire (du moins dans le domaine étudié) ne sont pas des facteurs déterminants de la quantité adsorbée, si les résultats sont exprimés par mole de monomère plutôt qu'en unité massique. La présence d'ions calcium dans le milieu de dispersion augmente de façon importante l'adsorption aux pH basiques, l'ion calcium pouvant agir comme pont entre les charges négatives à la surface du matériau et du polyélectrolyte. Dans ce cas, cependant, il y a une forte interaction entre le calcium et les polyacrylates de masse molaire élevée, et ceux-ci précipitent plutôt que de s'adsorber.

Dans les suspensions de ciment, le milieu de dispersion a une force ionique très élevée, et il est saturé en hydroxyde de calcium, la concentration en ions calcium et le pH sont donc élevés; ce sont ces deux facteurs qui régissent le comportement des polyélectrolytes. L'adsorption est importante pour les polyacrylates de faible masse molaire qui peuvent

complexer les ions calcium (ceux de masse molaire élevée précipitent), et elle est beaucoup moins importante pour le polyacrylate estérifié qui n'a pas de pouvoir complexant, et pour le polynaphtalène sulfonate de sodium.

Ces phénomènes d'adsorption et de complexation avec le milieu dispersant permettent d'interpréter les résultats de fluidité des suspensions. Les polyacrylates sont d'excellents fluidifiants pour les suspensions de dioxyde de titane parce que leur densité de charges est élevée. Le PNS et le PAE sont de moins bons fluidifiants pour ces suspensions, leur densité de charges étant beaucoup plus faible. Dans les coulis de ciment, la charge effective sur les polyacrylates est faible, à cause de leur complexation avec le calcium. Par contre, le PNS et le PAE, qui ne sont pas complexants vis-à-vis du calcium permettent d'atteindre des fluidités élevées.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. S. Ramachandran. Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science, and Technology., 2^e ed., Noyes Publication, 1995.
2. V. S. Ramachandran, V.M. Malhotra, C. Jolicoeur et N. Spiratos. Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete. CANMET, Ottawa, 1998.
3. S. Mindess et J. F. Young, Concrete, Prentice Hall, 1981
4. A. FOLIOT. Le ciment, dans " Le béton hydraulique ", Paris, Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 1982.
5. K. FUJI et W. KONDO. Proc. 5th Int. Symp. on Chem. Cem., Part II, 362 (1968).
6. B. BERNAL, J. W. JEFFREY et H.F.W. TAYLOR. Mag. Concr. Res., 11, 49 (1952).
7. N.L. THOMAS et D.D. DOUBLE. Cem. Concr. Res., 11, 675 (1981).
8. S.A. GREENBERG et T.N. CHANG. J. Phys. Chem., 69, 553 (1956).
9. P.W. ATKINS. Physical Chemistry, 4^e édition, Oxford University Press. 1990. p.908.
10. B. POPPING, A. DERATANI, B. SEBILLE, N. DESBOIS, J.M. LAMARCHE et A. FOISSY. Colloids Surfaces, 64, 125 (1992).
11. J.Th.C. BOHM et J. LYKLEMA. J. Colloid Interface Sci., 50, 559 (1975).
12. J. MEADOWS, P.A. WILLIAMS, M.J. GARVEY, R. HARROP et J.O. PHILIPS. J. Colloid Interface Sci., 132, 319 (1989).
13. M. C. CAFE et I.D. ROBB. Coll. Int. Sci., 86, 411 (1982).
14. P.A. WILLIAMS et R.P. HARROP. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80, 403 (1984).
15. A. FOISSY, Y. EL ATTAR SOFI et J.M. LAMARCHE. J. Colloid Interface Sci., 121, 265 (1983).
16. J. GEBHARDT et D. FUERSTERNAU. Colloids Surfaces, 7, 221 (1983).
17. M.A. VAN DER SCHEE. Thèse de doctorat. Université de Wageningen, Hollande, 1984.
18. Yu. S. LIPATOV, V.F. FEDORKO, V.P. ZAKORDONSKI et M.N. SOLTYS. Colloid J. U.S.S.R., 40, 31 (1976).
19. Y. EL ATTAR SOFI, C. CARQUILLE, J.M. LAMARCHE et A. FOISSY. J. Colloid Interface Sci., 82, 43 (1990).
20. L.T. LEE et P. SOMASUNDARAN. J. Colloid Interface Sci., 142, 470 (1991).

21. L.K. ZGADAI, E.K. VARFOLOMEEVA et N.I. AVVAKUMOVA. Colloid J. U.S.S.R., 52, 266 (1990).
22. D.R. BAIN, M.C. CAFE, I.D. ROBB et P.A. WILLIAMS. J. Colloid Interface Sci., 88, 467 (1982).
23. C. LEGRAND. Le comportement rhéologique des suspensions de ciment, dans " Le béton hydraulique ", Paris, Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, p. 99, 1982.
24. D.P. SHOEMAKER et C.W. GALAND. Experiments in Physical Chemistry. 2^e édition. McGraw-Hill, New York, 1967.
25. D L. KANTRO. Cem. Concr. Aggr., 2, 95 (1980).
26. R.D. NELSON. Dispersing Powders in Liquids, New York, 1988.
27. H. UCHIKAWA, S. HANEHARA et D. SAWAKI, Cem. Concr. Res., 27, 37 (1997).
28. D.H. EVERETT. Basis Principles of Colloid Science, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
29. M. TARDAT-HENRY et J.-P. BEAUDRY. Chimie des eaux, Le Griffon d'argile, 1984.
30. J.M. LAMARCHE, A. FOISSY, G. ROBERT, J.C. REGGIANI et J. BERNARD. Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface, J. Rouquerol et K.S.W. Sing, Elsevier, Amsterdam, 1982.
31. L. DUPONT et A. FOISSY. Colloids Surfaces (A), 110, 235 (1996).
32. C. JOLICOEUR, J. SHARMAN, N. OTIS, A. LEBEL, M.-A. SIMARD et M. PAGÉ. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra Ed., ACI SP-173, 379 (1997).
33. B.G. KIM, S. JIANG, C. JOLICOEUR et P.-C. AÏTCIN. Cem. Concr. Res., (accepté).